



Cláudio Miguel da Silva Métodos Eléctricos para Estudo da Presa do Cimento
Pinto Nascimento de Sá



Cláudio Miguel da Silva Métodos Eléctricos para Estudo da Presa do Cimento Pinto Nascimento de Sá

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica do Dr. Luís Cadillon Costa, Professor Associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro, e co-orientação do Dr. João de Lemos Pinto, Professor Catedrático do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho à minha família que me apoiou durante os meus anos de estudante.

o júri

presidente

Prof. Dr. João Felipe Calapez de Albuquerque Veloso
Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Henrique Leonel Gomes
Professor Associado da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade do Algarve

Prof. Dr. Luís Manuel Cadillon Martins Costa
Professor Associado com Agregação do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. João de Lemos Pinto
Professor Catedrático do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Agradeço ao Prof. Luís Cadillon Costa pela sua disponibilidade e pela orientação técnica e científica no decurso deste trabalho.

Agradeço ao Prof. João de Lemos Pinto pelo apoio dado no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao Prof. Sushil Mendiratta pela sua disponibilidade e clareza na explicação de conceitos teóricos.

Agradeço aos funcionários do Departamento de Física pelo apoio técnico, logístico e administrativo ao longo de todo o ano lectivo.

palavras-chave

Materiais, presa do cimento, relaxação dieléctrica, porosidade, espectroscopia de impedâncias, microondas.

resumo

O conhecimento de como se processa a presa do cimento é fundamental para inferir o comportamento daquele material por um período de tempo prolongado. Existindo várias técnicas possíveis para fazer esse estudo, os métodos eléctricos são uma boa alternativa, pela sua simplicidade e fiabilidade.

Neste trabalho foi efectuado o estudo da presa do cimento usando espectroscopia de impedâncias, que foi depois complementado com técnicas de perturbação do campo electromagnético em cavidade ressonante. A análise dos resultados foi efectuada usando o modelo de Cole-Davidson da relaxação dieléctrica, que permitiu calcular os parâmetros de relaxação que foram então correlacionados com as propriedades intrínsecas do cimento.

Foram utilizadas várias amostras com rácios em massa de água por cimento distintos, permitindo estudar variações na presa e determinar a melhor relação de modo a obter uma mistura com cimento mais homogéneo e menos poroso.

Este documento é composto por uma introdução explicativa das técnicas e objectivos deste trabalho, uma revisão bibliográfica para situar o contexto deste trabalho, uma descrição das técnicas experimentais, uma análise e discussão de resultados obtidos, terminado com conclusões e recomendações.

keywords

Materials, cement curing, dielectric relaxation, porosity, impedance spectroscopy, microwaves.

abstract

The knowledge on the processing of the cement curing is fundamental in order to infer the long term changes in the material. Having several techniques available for study, the electrical methods are favorable due to its simplicity and reliability.

In this work the study of cement curing was made using impedance spectroscopy complemented with electromagnetic field perturbation measurements in a resonant cavity. The analyses of the results was possible using the Cole-Davidson model for dielectric relaxation, which allowed to compute the relaxation parameters correlated with the intrinsic properties of the cement.

Several samples with different water to cement ratios were used to study the changes in curing and to determine the best relation in order to obtain a mixture with more homogeneous and less porous cement.

This document is composed by an introduction to explain the techniques and objectives of this work, a bibliographic revision for contextualization, a description of experimental techniques, an analytical discussion of the results obtained, concluding with final remarks and recommendations.

Índice

| | |
|--|------------|
| Lista de figuras | III |
| Símbolos, abreviaturas e acrónimos | V |
| Lista de tabelas | VI |
| Capítulo 1: Introdução | 1 |
| 1.1. Estrutura do cimento | 1 |
| 1.2. Hidratação do cimento..... | 1 |
| 1.3. Presa do cimento | 2 |
| 1.4. Técnicas de estudo | 2 |
| 1.5. Objectivos do trabalho | 2 |
| Capítulo 2: Revisão bibliográfica | 5 |
| 2.1. O cimento Portland..... | 5 |
| 2.1.1. Utilização do cimento ao longo da História..... | 5 |
| 2.1.2. Produção de cimento Portland | 6 |
| 2.1.2.1. Processo de fabrico | 6 |
| 2.1.3. Composição do cimento Portland..... | 7 |
| 2.1.4. Hidratação do cimento Portland | 8 |
| 2.1.5. A água no cimento Portland | 8 |
| 2.2. Tipos de cimento | 9 |
| 2.3. O rácio em massa de água por cimento..... | 10 |
| 2.4. Propriedades eléctricas | 11 |
| 2.4.1. Relaxação dieléctrica..... | 11 |
| 2.4.2. Modelo de Debye..... | 12 |
| 2.4.3. Outros modelos empíricos | 14 |
| 2.4.3.1. Modelo de Cole-Cole | 14 |
| 2.4.3.2. Modelo de Cole-Davidson | 15 |
| 2.4.3.3. Modelo de Havriliak-Negami | 16 |
| 2.5. Espectroscopia de impedâncias | 17 |
| 2.6. Microondas..... | 18 |
| Capítulo 3: Realização experimental | 19 |
| 3.1. Técnicas de medição..... | 19 |
| 3.1.1. Sonda coaxial..... | 19 |
| 3.1.2. Linha de transmissão..... | 19 |
| 3.1.3. Medição em espaço livre | 19 |
| 3.1.4. Cavidade ressonante..... | 20 |

| | |
|--|-----------|
| 3.1.5. Condensador de placas paralelas | 20 |
| 3.1.6. Comparação entre técnicas de medição | 20 |
| 3.2. Sistemas de medida | 21 |
| 3.2.1. Amplificador Lock-In | 21 |
| 3.2.2. Medidor de impedâncias LCR | 23 |
| 3.2.3. Analisador de rede com cavidade ressonante | 23 |
| 3.3. Preparação de amostras | 25 |
| 3.3.1. Mistura de água com cimento | 25 |
| 3.3.2. Selecção de porta-amostras | 26 |
| 3.3.2.1. Porta-amostras para medições com Lock-In e LCR | 26 |
| 3.3.2.2. Porta-amostras para medições na cavidade ressonante | 26 |
| 3.4. Procedimento experimental | 26 |
| Capítulo 4: Discussão de resultados | 29 |
| 4.1. Medidas eléctricas | 29 |
| 4.1.1. Amostra A: Rácio de massas água por cimento de 0,40 | 29 |
| 4.1.1.1. Amplificador Lock-In | 29 |
| 4.1.1.2. Medidor de impedâncias LCR | 31 |
| 4.1.1.3. Cavidade ressonante | 31 |
| 4.1.2. Amostra B: Rácio de massas água por cimento de 0,60 | 32 |
| 4.1.2.1. Amplificador Lock-In | 32 |
| 4.1.2.2. Medidor de impedâncias LCR | 34 |
| 4.1.2.3. Cavidade ressonante | 35 |
| 4.1.3. Amostra C: Rácio de massas água por cimento de 0,80 | 36 |
| 4.1.3.1. Amplificador Lock-In | 36 |
| 4.1.3.2. Medidor de impedâncias LCR | 38 |
| 4.1.3.3. Cavidade ressonante | 38 |
| 4.1.4. Amostra D: Rácio de massas água por cimento de 1,00 | 39 |
| 4.1.4.1. Amplificador Lock-In | 39 |
| 4.1.4.2. Medidor de impedâncias LCR | 41 |
| 4.1.4.3. Cavidade ressonante | 41 |
| 4.2. Comparação entre amostras | 43 |
| Capítulo 5: Conclusões | 47 |
| Referências | 49 |

Lista de figuras

| | |
|--|----|
| Figura 2.1 – Pó de cimento. | 6 |
| Figura 2.2 – Transporte e esmagamento de matéria-prima. | 6 |
| Figura 2.3 – Câmaras de forno giratórias para produzir clínquer. | 7 |
| Figura 2.4 – Permittividade em função da frequência..... | 12 |
| Figura 2.5 – ϵ' e ϵ'' em função da frequência para o modelo de Debye [8]. | 13 |
| Figura 2.6 – Representação de Cole-Cole para o modelo de Debye [8]. | 13 |
| Figura 2.7 – ϵ' e ϵ'' em função da frequência para o modelo de Cole-Cole [8]. | 14 |
| Figura 2.8 – Representação de Cole-Cole para o modelo de Cole-Cole [8]. | 15 |
| Figura 2.9 - ϵ' e ϵ'' em função da frequência para o modelo de Cole-Davidson [8]. | 15 |
| Figura 2.10 - Representação de Cole-Cole para o modelo de Cole-Davidson [8]. | 16 |
| Figura 2.11 - ϵ' e ϵ'' em função da frequência para o modelo de Havriliak-Negami [8]. | 17 |
| Figura 2.12 - Representação de Cole-Cole para o modelo de Havriliak-Negami [8]. | 17 |
| Figura 3.1 – Sonda coaxial em amostras de estado sólido (esquerda) e estado líquido (direita). | 19 |
| Figura 3.2 – Linha de transmissão como secção de guia de onda rectangular ou de cabo coaxial. | 19 |
| Figura 3.3 – Esquema de medição em espaço livre. | 20 |
| Figura 3.4 – Esquema de cavidade ressonante. | 20 |
| Figura 3.5 – Esquema de condensador de placas paralelas. | 20 |
| Figura 3.6 – Circuito de medição de Z^* com Lock-In..... | 21 |
| Figura 3.7 – Detalhe do circuito de medição de Z^* com Lock-In. | 22 |
| Figura 3.8 – Configuração C-R para a amostra com LCR. | 23 |
| Figura 3.9 – Diagrama de montagem entre analisador de rede e cavidade ressonante..... | 23 |
| Figura 3.10 – Diagrama de parâmetros S para um sistema de 2 portas. | 24 |
| Figura 3.11 – Porta-amostras para medições com Lock-In e LCR. | 26 |
| Figura 3.12 – Porta-amostras para medições em cavidade ressonante. | 26 |
| Figura 4.1 – Y' em função do tempo para várias frequências para o rácio 0,40 com Lock-In. | 29 |
| Figura 4.2 – Frequência de relaxação em função do tempo para o rácio 0,40 com Lock-In..... | 30 |
| Figura 4.3 – Ângulo de depressão em função do tempo para o rácio 0,40 com Lock-In..... | 30 |
| Figura 4.4 – Y' em função do tempo para várias frequências para o rácio 0,40 com LCR..... | 31 |
| Figura 4.5 – Comparação entre cavidade vazia e com amostra ao longo do tempo para o rácio 0,40. | 31 |
| Figura 4.6 - Δf em função do tempo para o rácio 0,40. | 32 |
| Figura 4.7 - $\Delta(1/Q)$ em função do tempo para o rácio 0,40. | 32 |
| Figura 4.8 – Y' em função do tempo para várias frequências para o rácio 0,60 com Lock-In. | 33 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.9 – Frequência de relaxação em função do tempo para o rácio 0,60 com Lock-In. | 33 |
| Figura 4.10 – Ângulo de depressão em função do tempo para o rácio 0,60 com Lock-In. | 34 |
| Figura 4.11 – Y' em função do tempo para várias frequências para o rácio 0,60 com LCR. | 34 |
| Figura 4.12 – Comparação entre cavidade vazia e com amostra ao longo do tempo para o rácio 0,60. | 35 |
| Figura 4.13 - Δf em função do tempo para o rácio 0,60. | 35 |
| Figura 4.14 - $\Delta(1/Q)$ em função do tempo para o rácio 0,60. | 36 |
| Figura 4.15 – Y' em função do tempo para várias frequências para o rácio 0,80 com Lock-In. | 36 |
| Figura 4.16 – Frequência de relaxação em função do tempo para o rácio 0,80 com Lock-In. | 37 |
| Figura 4.17 – Ângulo de depressão em função do tempo para o rácio 0,80 com Lock-In. | 37 |
| Figura 4.18 – Y' em função do tempo para várias frequências para o rácio 0,80 com LCR. | 38 |
| Figura 4.19 – Comparação entre cavidade vazia e com amostra ao longo do tempo para o rácio 0,80. | 38 |
| Figura 4.20 - Δf em função do tempo para o rácio 0,80. | 39 |
| Figura 4.21 - $\Delta(1/Q)$ em função do tempo para o rácio 0,80. | 39 |
| Figura 4.22 – Y' em função do tempo para várias frequências para o rácio 1,00 com Lock-In. | 40 |
| Figura 4.23 – Frequência de relaxação em função do tempo para o rácio 1,00 com Lock-In. | 40 |
| Figura 4.24 – Ângulo de depressão em função do tempo para o rácio 1,00 com Lock-In. | 41 |
| Figura 4.25 – Y' em função do tempo para várias frequências para o rácio 1,00 com LCR. | 41 |
| Figura 4.26 – Comparação entre cavidade vazia e com amostra ao longo do tempo para o rácio 1,00. | 42 |
| Figura 4.27 - Δf em função do tempo para o rácio 1,00. | 42 |
| Figura 4.28 - $\Delta(1/Q)$ em função do tempo para o rácio 1,00. | 43 |
| Figura 4.29 – Comparação entre frequências de relaxação para os vários rácios w/c | 43 |
| Figura 4.30 – Comparação entre ângulos de depressão para os vários rácios w/c | 44 |
| Figura 4.31 – Comparação entre $\Delta(1/Q)$ para os vários rácios w/c | 44 |
| Figura 4.32 – Comparação entre Δf para os vários rácios w/c | 45 |

Símbolos, abreviaturas e acrónimos

| | |
|-----------------|---|
| ε_0 | Permitividade do vazio |
| ε_r | Permitividade relativa |
| ε^* | Permitividade complexa |
| ε' | Parte real de permitividade complexa |
| ε'' | Parte imaginária de permitividade complexa |
| μ_r | Permeabilidade relativa |
| μ^* | Permeabilidade complexa |
| μ' | Parte real de permeabilidade complexa |
| μ'' | Parte imaginária de permeabilidade complexa |
| ω | Frequência angular |
| Q | Factor de qualidade |
| Y^* | Admitância complexa |
| Y' | Parte real de admitância complexa |
| Y'' | Parte imaginária de admitância complexa |
| Z^* | Impedância complexa |
| Z' | Parte real de impedância complexa |
| Z'' | Parte imaginária de impedância complexa |
| w/c | Rácio de massas água por cimento |
| AC | Corrente alternada |
| CH | Hidróxido de cálcio |
| C-S-H | Silicato de cálcio hidratado |
| LCR | Medidor de indutância, capacidade e resistência |
| NMR | Espectroscopia de ressonância magnética nuclear |
| SEM | Microscopia electrónica de varrimento |
| TEM | Microscopia electrónica de transmissão |

Lista de tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 2.1 – Silicatos e aluminatos que compõem o clínquer. | 7 |
| Tabela 2.2 – Tipos básicos de cimento. | 10 |
| Tabela 3.1 – Comparação entre técnicas de medição. | 21 |

Capítulo 1: Introdução

O cimento é um material resistente e durável que tem sido utilizado na construção de estruturas desde as antigas civilizações. É necessário considerar que muitas dessas estruturas já estão ou vão sendo deterioradas, desafiando o seu tempo de serviço esperado. Assim, para que as estruturas baseadas em cimento durem tanto quanto o previsto, os factores que podem levar a eventuais falhas devem ser estudados. Existindo vários factores associados a essas falhas, tais como condições ambientais, erros humanos ou falta de conhecimento disponível em dada época, acaba por ser a acção sobre os factores controláveis que irão permitir às estruturas de cimento atingir uma duração dentro do previsto [1].

As propriedades no momento da preparação do cimento são vitais para o seu desempenho a longo prazo [1]. Muitos construtores estão interessados em conhecer a resistência do cimento ao fim de 28 dias ou de 90 dias, e acabam por dar pouca importância a aspectos iniciais principalmente quando o rácio em massa de água por cimento (*water to cement ratio*, *w/c*) seja inferior a 0,42 [2, 3]. Para que suceda uma hidratação completa do cimento, o rácio *w/c* deve ser de pelo menos 0,42, dado que para rácios inferiores, durante a hidratação a água dos poros capilares seca, levando a uma redução de volume macroscópico da mistura mesmo após estar preparado, independentemente de aditivos, variações de temperatura, aplicação de forças externas ou limitações do espaço onde está depositada a mistura [1].

1.1. Estrutura do cimento

O cimento é um material com a propriedade de se hidratar na presença de água, resultando dessa hidratação uma pasta ligante com uma consistência mais ou menos fluida que, ao longo do tempo, se torna num sólido praticamente insolúvel em água [4].

A composição base do cimento em pó inclui silicatos e aluminatos de cálcio resultantes da combinação de óxido de cálcio (CaO) oriundo de rochas calcárias, com sílica (SiO₂), alumina (Al₂O₃) e óxido de ferro (Fe₂O₃), oriundos de argilas. O pó de cimento, chamado clínquer, vem preparado após fusão dos óxidos para formar os silicatos e os aluminatos hidratados sendo composto principalmente por alite (C₃S), belite (C₂S), celite (C₃A) e felite (C₄AF) [4].

1.2. Hidratação do cimento

O cimento possui uma estrutura multifase onde a água contribui para a coesão da rede, assegurando a condução dos iões ao nível dos poros. Para um dado tipo de cimento, o modo de preparação requer hidratação do clínquer. O processo de hidratação inicia-se logo após o contacto do pó de cimento anidro com água, levando a que as partículas de cimento reagindo com água produzam um material quase amorfo, constituído principalmente por silicato de cálcio hidratado (*calcium silicate hydrate*, C-S-H) com as propriedades de um gel rígido [1].

O C-S-H sob a forma de gel amorfo, resultante da reacção entre água e fases do silicato no cimento de Portland, é o mais importante produto da hidratação do cimento, constituindo cerca de 60% a 70% da pasta de cimento quando totalmente hidratada e sendo responsável pela maior parte das propriedades dos materiais baseados em cimento. Do ponto de vista composicional, o C-S-H pode ser caracterizado pelo rácio entre cálcio e sílica tipicamente entre 0,7 e 2,3, mas devido a esta grande variabilidade, mesmo após estudos intensivos com técnicas como SEM, TEM ou NMR, algumas propriedades da nanoestrutura do gel C-S-H continuam desconhecidas, sendo que, muito do conhecimento disponível acerca dela foi obtido por comparação com estruturas cristalinas de silicato de cálcio hidratado [5].

O processo de hidratação prossegue com uma redução gradual da dimensão das partículas de cimento anidro e com a formação de uma camada espessa de C-S-H em torno dos grãos de cimento. Após as camadas de grãos de cimento adjacentes começarem a coalescer para preencher os espaços onde inicialmente estava água, o cimento diz-se preparado. Uma hidratação

continua do cimento vai preenchendo os poros capilares remanescentes, sendo importante que a mistura continue além do cimento estar preparado [1].

1.3. Presa do cimento

A presa do cimento é um processo despoletado após a mistura do clínquer com água, sendo notória numa fase posterior quando a dureza do cimento aumenta:

- Numa primeira fase, o processo de hidratação é iniciado logo após o contacto entre o clínquer e a água dando-se uma reacção com libertação de calor;
- Na fase seguinte ocorre a dissolução dos iões do clínquer que estabelecem ligações com as moléculas de água durante a hidratação para formar o gel C-S-H sem afectar a superfície dos grãos de clínquer. Nesta fase dormiente, a velocidade depende da concentração dos iões de Ca^{2+} e das estruturas C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF presentes [6], levando à saturação gradual em iões da solução formada;
- Na terceira fase os hidratos formados precipitam, é a fase da presa do cimento a partir da qual o cimento notoriamente endurece.

Após a formação dos hidratos, a água em excesso necessária para a hidratação de iões e estruturas permanece nos poros capilares. A fluidez da mistura vai desaparecendo através de um processo de percolação dinâmico, onde os poros vão-se fechando gradualmente e também a fase mineral constituída por hidratos vai-se tornando sólida. O resultado deste processo leva a um aumento da dureza do cimento onde ainda podem subsistir porosidades abertas com passagem de água livre e de iões dissolvidos até que os poros fechem [7].

Devido às ligações físicas do tipo hidrogénio ou de Van der Waals, o entrelaçamento dos hidratos tornam o cimento num material resistente à compressão mas pouco resistente à tensão ou ao cisalhamento, sendo necessário a introdução de partículas, como polímeros, metais ou de outra natureza, para reforçar a durabilidade nas construções com cimento [7].

1.4. Técnicas de estudo

A espectroscopia de impedâncias é um método frequentemente utilizado em investigação e desenvolvimento, que permite caracterizar electricamente materiais, circuitos, dispositivos electrónicos ou processos electroquímicos. Através da medição não destrutiva da impedância eléctrica das amostras, com uma precisão que pode ser seleccionada para os propósitos pretendidos, as propriedades eléctricas podem ser relacionadas com outras propriedades das amostras [7, 8]. Nesta técnica a frequência pode variar entre menos de 1 Hz até mais de 100 GHz podendo ser automatizada para controlar o varrimento de frequência, a amplitude do sinal, a tensão de polarização, a precisão da medida ou outros parâmetros experimentais.

A técnica de espectroscopia de impedâncias tem sido utilizada frequentemente para analisar amostras de cimento [9]. O objectivo desta técnica consiste em permitir discriminar os processos electroquímicos que ocorrem na superfície dos eléctrodos, discriminar a condutividade do meio amostrado, detectar a condutividade da fronteira de grão ou até observar água existente nos poros. Para muito altas frequências, as microondas podem até detectar a presença de água livre.

A utilização de sensores ópticos foi também considerada, tendo sido estudadas técnicas de monitorização de estruturas baseadas em cimento [10].

1.5. Objectivos do trabalho

Com este trabalho pretende-se seguir as alterações no cimento ao longo do tempo através de medidas eléctricas, durante um período de um mês. De modo a detectar variações na amostra de cimento observam-se as modificações resultantes da utilização de diferentes rácios em massa de água por cimento entre 0,40 e 1,00.

Assim o trabalho experimental consistiu em seguir a presa do cimento para vários rácios em massa de água por cimento, utilizando a técnica de espectroscopia de impedâncias à temperatura ambiente e técnicas de perturbação de campo electromagnético no interior de uma cavidade ressonante na gama de frequências das microondas.

Capítulo 2: Revisão bibliográfica

Em geral, a designação de cimento (derivado do Latim *caementu* para designar pedra natural dos rochedos) aplica-se a agentes ligantes do tipo cola baseados em pedra desfeita que após mistura com outro material como água adquire a forma de uma pasta moldável para construção de topologias macroscópicas pré-determinadas, tornando-se insolúvel em água.

De um modo lato, o termo cimento pode designar o pó de cimento, a pasta de cimento após hidratação ou o cimento já endurecido. Para distinção foi considerada a terminologia [4]:

- Cimento anidro, corresponde ao pó de cimento;
- Cimento hidratado, corresponde a compostos insolúveis em água formados após combinação química entre água e os grãos de cimento anidro;
- Pasta de cimento, corresponde a uma pasta formada após a incorporação da água com o cimento anidro durante a hidratação até formar um composto sólido, dito pasta de cimento endurecida.

Ao contrário das grandes construções da Antiguidade que valiam-se principalmente do esforço de transportar grandes rochas desde pedreiras para os locais de assento com vista a formar estruturas gigantescas, a utilização de cimentos permitiu facilitar o transporte, quer de pequenas rochas, quer do cimento, quer de água ou aditivos, e preparação, para uma melhor gestão e exploração de recursos na construção de variados tipos de estruturas.

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica iniciando-se com uma breve introdução histórica, levando a entender a necessidade de utilização de cimento até à actualidade, seguido de uma descrição dos vários tipos de cimento, da importância do rácio de massas água por cimento, concluindo com uma exposição de modelos para estudar materiais dieléctricos e de técnicas mais comuns de medição de propriedades eléctricas.

2.1. O cimento Portland

2.1.1. Utilização do cimento ao longo da História

Ao longo da História, materiais com a propriedade de poderem ser moldáveis para ligar estruturas, tornando-se parte da própria estrutura após adquirir rigidez no estado sólido, têm desempenhado um papel importante desde a Antiguidade. A construção mais antiga baseada em cimento, que durou até à actualidade, situa-se na antiga Jugoslávia, tendo sido assente por volta de 5600 a. C., utilizando argila vermelha como forma rudimentar de cimento.

Os Egípcios foram um dos primeiros grandes utilizadores de cimento. A necessidade de racionalizar recursos para preparar materiais já era conhecida por volta de 2500 a. C., durante a construção de templos e pirâmides do Antigo Egipto, levando ao desenvolvimento de técnicas artesanais para suprir necessidades em encontrar materiais adequados, sendo que, apesar de grande parte dessas estruturas ainda terem sido formadas por grandes blocos rochosos, houve um esforço em utilizar tijolos de barro compostos por ervas, palha e junco misturados no barro e no solo. Argamassa fabricada localmente foi utilizada para nivelar e fixar blocos de pedra, sendo necessário aquecer gesso e calcário que depois seriam adicionados na argamassa juntamente com fragmentos de carvão [11].

Devido ao esforço dispendido, recursos limitados e pouco conhecimento disponível na época, foram necessários encontrar modos de reduzir prejuízos causados por baixas humanas ou falhas durante as construções, surgindo legislação como o Código de Hamurabi na Babilónia por volta de 1750 a. C. para reduzir os acidentes de construção e promover a reabilitação de estruturas [12].

Outros povos como Gregos, Chineses e Assírios também utilizaram outras misturas como argila para servir de massa aglomerante entre os blocos de pedra das suas construções, mas foram os Romanos que desenvolveram técnicas de produção de cimento resistente mais avançadas. Por volta de 300 a. C., os Romanos faziam uso de uma mistura de material arenoso, obtido de terrenos ricos em cinza vulcânica fina na aldeia de Pozzuoli junto ao Vesúvio, com cal

para formar um cimento mais resistente após misturado com água, criando o cimento pozolânico. Pozolana é qualquer material à base de sílica ou sílica misturada com alumina sem qualquer utilidade para servir de cimento, excepto quando em contacto com a água reagindo quimicamente com hidróxido de cálcio para formar um composto com propriedades ligantes de cimento [13].

Os cimentos baseados em cal e pozolana continuaram a ser os mais utilizados durante cerca de 2 mil anos até que uma técnica simples de produzir um determinado cimento, chamado cimento Portland, devido à sua semelhança com rochas da região de Portland, foi patenteada e teve logo uma grande adopção pelos construtores [13].

2.1.2. Produção de cimento Portland

No início do século XIX, foi produzido o cimento Portland misturando proporções precisas de pedra calcária e argila, pulverizando a mistura e queimando-a para formar o clínquer. Este método permitiu criar uma indústria que processa anualmente rocha calcária de cimento, argila e outros materiais num pó tão fino que pode atravessar um recipiente cerâmico capaz de reter água. O cimento Portland tem uma granularidade tão fina que meio quilo de cimento pode conter mais de 150 mil milhões de grãos [14].



Figura 2.1 – Pó de cimento.

O ingrediente básico do cimento utilizado em construções é o cimento Portland. Este cimento é fabricado através do controlo cuidadoso da combinação química de cálcio, sílica, alumínio, ferro e pequenas porções de outros ingredientes aos quais gipsita é adicionada no processo final de moagem para regular o tempo até o cimento estar pronto quando estiver a ser utilizado. Para formar cal e sílica, que compõem cerca de 85% da massa do cimento, são utilizados calcário, conchas, e giz ou marga combinado com xisto, barro, ardósia ou escória de alto-forno, areia de sílica e minério de ferro. A cada passo na fabricação de cimento são efectuados frequentemente testes químicos e físicos em laboratórios locais, sendo analisado e testado também o produto final para garantir o cumprimento de todas as especificações [14].

2.1.2.1. Processo de fabrico

O processo de fabrico é iniciado com extracção e transporte de matéria-prima, como rochas calcárias de grandes dimensões, para serem esmagadas. Numa primeira fase as rochas são esmagadas até ficarem com um diâmetro da ordem dos 15 cm, sendo novamente esmagadas para ficarem com um diâmetro inferior a 8 cm [14].



Figura 2.2 – Transporte e esmagamento de matéria-prima.

Na fase seguinte podem ocorrer uma de duas ramificações do processo principal [14]:

- Processo húmido, quando a matéria-prima esmagada é humedecida com água, misturada e levada para o interior de uma câmara de forno isolada termicamente, com temperatura controlada e com água suficiente para ir liquidificando o material;
- Processo seco, quando a matéria-prima esmagada é moída, misturada e levada para o interior de uma câmara de forno isolada termicamente em estado seco.

Após qualquer um destes processos, o material é aquecido até 1450 °C em câmaras de forno giratórias inclinadas onde no lado superior é colocado o material e no lado inferior estão chamas produzidas através da queima controlada de carvão, petróleo ou gás [14].



Figura 2.3 – Câmaras de forno giratórias para produzir clínquer.

O material ao atravessar a câmara de forno perde 20% a 30% dos seus elementos sob a forma de gás, enquanto os restantes elementos unem-se em reacções lentas de estado sólido para formar uma nova substância com características físicas e químicas específicas, em pequenos pedaços, o clínquer. O clínquer sai das extremidades inferiores das câmaras de forno avermelhado devido a elevadas temperaturas, necessitando de ser arrefecido [14].

2.1.3. Composição do cimento Portland

Rochas calcárias ricas em carbonato de cálcio são geralmente usadas como matéria-prima, contendo diferentes quantidades de impurezas como quartzo, fosfatos ou pirite, que dependem do local e das condições em que as rochas se formaram [15].

Durante a mistura da matéria-prima, as reacções envolvem mistura de fases sólidas e fases líquidas, com formação e decomposição de compostos intermediários que se transformam nas principais fases que formam o clínquer, identificadas desde 1882 utilizando técnicas ópticas e de raios-X [16]. É considerado que o clínquer é composto principalmente por 4 fases de aluminatos e silicatos [4], conforme a tabela 2.1:

| Composto | Fórmula | Nome comum | Fórmula simplificada | Fracção no clínquer |
|------------------------------|---|------------|-----------------------|---------------------|
| Silicato tricálcico | $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ | Alite | C_3S | 50% a 70% |
| Silicato dicálcico | $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ | Belite | C_2S | 10% a 30% |
| Aluminato tricálcico | $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ | Celite | C_3A | 2% a 15% |
| Alumino ferrato tetracálcico | $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ | Felite | C_4AF | 5% a 15% |

Tabela 2.1 – Silicatos e aluminatos que compõem o clínquer.

Variações na composição do clínquer resultam de distintas origens da matéria-prima e da duração e temperatura da calcinação no processo de produção, levando a que o cimento assuma propriedades dependentes quer da natureza, quer da estrutura do clínquer [17].

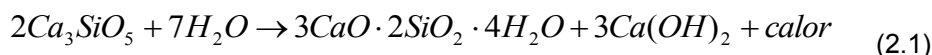
2.1.4. Hidratação do cimento Portland

O cimento Portland é um dos materiais mais utilizados. No entanto é difícil de estudar no seu estado hidratado devido a ser uma mistura de vários compostos hidratados. O processo de formação desses hidratos confere uma estrutura resistente ao cimento. O mais importante desses hidratos é o C-S-H, mas que não forma cristais bem definidos, e mesmo utilizando técnicas comuns de microscopia ou raios-X apenas tem sido possível identificar pequenos cristais, formados por fibras flexíveis e folhas, semelhante a um mineral natural. Também se sabe que os cristais de C-S-H são formados por camadas por onde a água penetra, mesmo que não sejam identificadas a quantidade de camadas devido ao seu mau alinhamento [18].

A hidratação do cimento, resultado de reacções químicas após o contacto do cimento anidro com a água, é um fenómeno complexo devido à diferença entre a composição real e a composição elementar teórica, às distintas dimensões das partículas que leva a que os componentes periféricos sejam hidratados impedindo uma reacção total, e aos produtos da reacção de hidratação por si mesmo interferirem na hidratação dos restantes componentes. Todos os compostos existentes no cimento anidro reagem originando produtos hidratados [7].

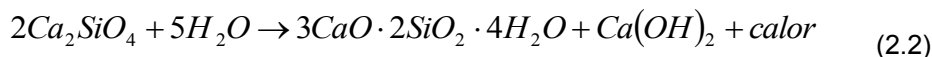
As reacções químicas que têm lugar durante a hidratação do cimento não têm uma estequiometria bem definida, sendo principalmente descritas com base na hidratação dos silicatos de cálcio C_3S e C_2S [19].

Adicionando água, o C_3S reage rapidamente libertando iões cálcio, iões hidróxido e calor.



Os iões hidróxido aumentam o pH até perto de 12. O calor da reacção diminui após a hidrólise inicial continuando a reacção lenta produzindo iões de cálcio e iões hidróxido até saturar com o CH a cristalizar ao mesmo tempo que se forma C-S-H. Os iões precipitam acelerando a reacção de hidratação do C_3S aumentando a quantidade de calor envolvido. Esta reacção ocorre principalmente nos primeiros 28 dias, estando quase concluída após 1 ano [7].

A reacção do C_2S ocorre mais lentamente e com menor libertação de energia, formando menor quantidade de CH e outro tipo de C-S-H [7].



Dos produtos principais do processo de hidratação, C-S-H e CH, é o C-S-H que providencia resistência e durabilidade ao cimento preparado. O CH ocupa cerca de 20% da massa da mistura de cimento, formando cristais fracos de grande dimensão espalhados pela pasta de cimento que ficam normalmente nas interfaces devido à porosidade deixada por filmes de água nos agregados. Assim, para produzir um cimento forte e durável é interessante minimizar a quantidade de CH na pasta de cimento enquanto se procura maximizar o volume de C-S-H [1].

A reacção dos aluminatos de cálcio, C_3A e C_4AF , é mais complexa pois reagem não só com água, mas também com gesso. A reacção de hidratação do C_3A é bastante rápida levando à formação de hidratos de alumínio estáveis à temperatura ambiente e responsável pela ocorrência rápida da presa do cimento, sendo adicionado gesso para retardar a presa [7].

2.1.5. A água no cimento Portland

A água associada ao cimento anidro para formar a pasta de cimento cumpre a função não só de hidratar o cimento, mas também de fluidificação da pasta de cimento [4]. A água que existe dentro da mistura de pasta de cimento pode ser de três tipos distintos [1, 3]:

- Água ligada, componente principal do gel de cimento C-S-H após a reacção entre água e cimento anidro. Esta água entra na composição química dos hidratos podendo também estar ligada fisicamente caso se encontre no interior dos poros dos hidratos [7];

- Água adsorvida, refere-se a água fixada nos poros externos da superfície das camadas de gel C-S-H devido à atracção molecular entre a superfície dos grãos e as moléculas de água na superfície [1];
- Água livre, toda a remanescente água incluindo a que ocupa os poros capilares. Esta água não participa na reacção de hidratação estando sujeita a forças de tensão superficial, devido aos pequenos grãos do cimento anidro e à reduzida dimensão dos poros do cimento hidratado, que limitam a sua deslocação. A água que ocupa o espaço além da acção das forças de adsorção e que resulta da condensação do vapor de água nos capilares pode ser chamada água capilar, numa quantidade que varia com a humidade relativa da atmosfera e com o raio dos capilares [7].

A água adsorvida e a água livre são designadas em conjunto como água evaporável pois podem ser removidas da pasta de cimento por aquecimento a 105 °C. A água ligada é designada não-evaporável por estar quimicamente ligada à pasta de cimento, mas pode ser removida por aquecimento acima de 1050 °C. Ambos os tipos de água dependem de factores como rácio w/c, tempo desde a preparação da pasta de cimento, aditivos e tipo de cimento [1].

2.2. Tipos de cimento

Apesar do cimento Portland ser o mais utilizado, a indústria cimenteira produz outros tipos de cimento através da adição ao clínquer de aditivos de modo a conferir características distintas ao produto final. Os aditivos podem ser considerados significativos se ocuparem pelo menos 5% da massa total do cimento anidro [4]. Entre os aditivos mais utilizados encontram-se [7]:

- Gesso, que permite a regulação do tempo de presa evitando que o clínquer endureça rapidamente após misturado com água;
- Escória siderúrgica, que são granulados de alto-forno remanescentes de processos como a produção de aço. Esta escória contém silicatos que actuam como ligantes hidráulicos resistentes permitindo aumentar a durabilidade do cimento principalmente em ambientes com sulfatos. Porém, se utilizada em excesso no clínquer, pode comprometer a resistência mecânica do cimento;
- Materiais pozolânicos, que podem ser rochas vulcânicas, matéria orgânica fossilizada ou certos tipos de argilas queimadas a altas temperaturas. Estes materiais reagem com o CH na presença de água e à temperatura ambiente, originando compostos com propriedades aglomerantes. Em conjunto com escórias, permitem modificar a microestrutura do cimento, diminuindo a permeabilidade, a difusão iónica e a porosidade capilar para aumentar a durabilidade e a estabilidade do cimento. Estas alterações também são visíveis por haver uma diminuição do calor de hidratação, um aumento da resistência à compressão em fases avançadas e outros factores;
- Calcário, materiais ricos em carbonato de cálcio que são capazes de penetrar nos interstícios das partículas dos restantes constituintes do cimento e agir como lubrificante para tornar o produto mais plástico sem prejudicar a acção de outros elementos.

As normas internacionais EN 197-1 regulam a produção dos vários tipos de cimento, com ou sem aditivos, que depois são mapeadas em normas nacionais. Os códigos para classificar o cimento seguem uma abordagem segundo as suas propriedades e a sua composição. O cimento recebe a designação CEM para uso geral. Argamassas e gesso são designadas por MC. Os tipos de cimento são numerados de acordo com o tipo de aplicação prevista.

| Designação | Nome | Contexto |
|------------|---------------------------|--|
| CEM I | Cimento Portland | Sem aditivos. Para uso geral. |
| CEM II | Cimento Portland composto | Para estruturas em água ou solo contendo quantidades moderadas de sulfatos, ou quando o calor for considerado. |
| CEM III | Cimento de alto-forno | Usado quando uma grande resistência inicial for desejável. |
| CEM IV | Cimento pozolânico | Usado quando a quantidade e taxa de geração de calor tiver de ser baixa. |
| CEM V | Cimento composto | Usado onde a água ou solo sejam altamente alcalinos. |

Tabela 2.2 – Tipos básicos de cimento.

Uma letra A, B ou C serve para indicar a percentagem de aditivos, que varia por classe, enquanto uma letra seguinte indica o tipo de aditivo. O cimento ainda é classificado de acordo com a sua resistência média de compressão em MPa após 28 dias em 3 classes:

- Classe 32,5;
- Classe 42,5;
- Classe 52,5.

Cada uma destas classes ainda é dividida em um tipo N para indicar uma resistência inicial baixa e um tipo R para indicar uma resistência inicial elevada.

Neste trabalho foi usado cimento Portland do tipo CEM II/B-L 32,5 N com composição [20]:

- Clínquer, constituindo 65% a 79% da massa;
- Calcário, constituindo 21% a 35% da massa;
- Outros constituintes, como sulfatos e cloretos, constituindo 0% a 5% da massa.

2.3. O rácio em massa de água por cimento

O conceito do rácio w/c foi introduzido em 1918 após uma série de experiências para determinar quais seriam os melhores parâmetros experimentais para obter uma mistura de água com cimento com características favoráveis para um dado tipo de aplicações [21].

Embora o cimento misturado possa ser caracterizado pelo rácio w/c , este constitui uma relação sem um significado particular, que mascara as propriedades internas da mistura, sendo inversamente proporcional à resistência do cimento. O espaçamento entre partículas na pasta de cimento está relacionado com o rácio w/c , sendo que quanto menor for este espaçamento mais rapidamente o cimento fica hidratado, mais fortes tornam-se as ligações entre os hidratos no cimento, logo o cimento fica mais resistente. Adicionalmente, quanto menor for o espaçamento entre as partículas de cimento, menores serão os poros resultantes da secagem de água e maiores serão as forças que reduzirão o volume da mistura [3].

Para evitar rachas nas estruturas de cimento, os construtores normalmente utilizam formas de manter uma elevada humidade relativa interna no cimento. Ao manter esta humidade relativa interna, inverte-se a formação de forças de tensão dentro do cimento que são as componentes chave durante a secagem inicial com redução do volume macroscópico quer por hidratação do cimento, quer por perdas de água. Este procedimento tem sucesso enquanto os elementos do cimento forem finos, o rácio w/c for elevado, hajam poucos aditivos e não sejam utilizados materiais adicionais tal como pó de sílica, caso contrário a superfície do cimento torna-se densa dificultando a penetração de misturas na massa de cimento [1].

Um baixo rácio w/c é a causa principal que afecta a qualidade do cimento preparado. Tem impacto em todas as propriedades desejáveis do cimento endurecido. A durabilidade aumenta quanto menor for a permeabilidade do cimento, enquanto a resistência melhora para baixos rácios. A permeabilidade à água aumenta exponencialmente quando o rácio w/c for superior a 0,50. Algumas normas aconselham [22]:

- Um rácio máximo de 0,50 deve ser usado para um cimento exposto a humidade e variações de temperatura que levem ao congelamento e descongelamento, ou que seja exposto a produtos químicos de degelo. Neste caso o cimento pode atingir uma resistência à compressão de 27,5 MPa;
- Um rácio máximo de 0,45 deve ser usado em condições de exposição grave a sulfatos, que podem reagir com aluminato tricálcico do cimento hidratado ou com alumina do agregado causando expansões, fissurações, descamação do betão, amolecimento e desintegração. Neste caso a resistência à compressão pode ultrapassar 31,0 MPa.

2.4. Propriedades eléctricas

As características eléctricas de um material dependem das suas propriedades dieléctricas. Medidas dessas propriedades servem como fonte de informação para conhecer e aplicar um material no desenho de produtos ou controlar a qualidade de um processo de fabrico [23].

2.4.1. Relaxação dieléctrica

A polarizabilidade α de um material dieléctrico fica definida por $\vec{P} = \alpha \vec{E}$, onde \vec{P} é o momento dipolar induzido pelo campo eléctrico \vec{E} , sendo a soma de quatro componentes:

- α_e , polarizabilidade electrónica provocada pelo deslocamento da nuvem electrónica num átomo relativamente ao núcleo;
- α_i , polarizabilidade iónica resultante de um deslocamento ou separação entre aniões e catiões que constituem um sólido;
- α_d , polarizabilidade dipolar resultante da orientação dos dipólos do meio com o campo eléctrico a que este é sujeito;
- α_s , polarizabilidade do espaço de carga que ocorre em materiais que não são dieléctricos perfeitos mas em que podem ocorrer migrações de carga.

A polarização \vec{P} pode ser dividida em duas componentes de acordo com o tempo de resposta [7]:

- Polarização quase instantânea devido ao deslocamento dos electrões em relação ao núcleo para definir a constante dieléctrica a altas-frequências ϵ_∞ .

$$\epsilon_\infty = 1 + \frac{\vec{P}_\infty}{\epsilon_0 \vec{E}} \quad (2.3)$$

- Polarização devida à orientação dos dipólos no campo eléctrico. Para um campo eléctrico aplicado num intervalo de tempo infinitamente longo, a polarização total resultante \vec{P}_s define a constante dieléctrica estática ϵ_s

$$\epsilon_s = 1 + \frac{\vec{P}_s}{\epsilon_0 \vec{E}} \quad (2.4)$$

$$\vec{P}_s = \vec{P}_\infty - \vec{P} \quad (2.5)$$

A polarização \vec{P} resultante da rotação dos dipólos pode ser expressa por

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\epsilon^* - 1) \vec{E} \quad (2.6)$$

onde ϵ_0 é a permissividade do vazio e $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ a permissividade do meio em estudo.

A relaxação dielétrica corresponde a uma resposta do material durante a sua polarização quando submetido a um campo eléctrico variável em função da frequência. A permitividade em função da frequência pode ser descrita de acordo com a figura 2.4.

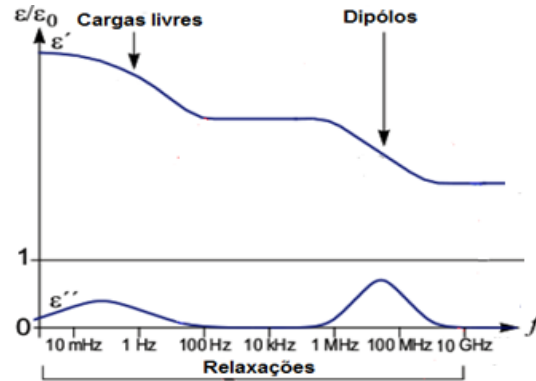


Figura 2.4 – Permitividade em função da frequência.

O tempo de relaxação é uma medida da mobilidade dos dipólos que existem num material, que serve para quantificar o tempo necessário para que os dipólos fiquem orientados num campo eléctrico. Materiais sólidos e líquidos têm moléculas que estão num estado condensado com pouca liberdade de movimento quando um campo eléctrico é aplicado. Colisões constantes causam fricção interna fazendo com que as moléculas movimentem-se lentamente e aproximem-se do estado de orientação final com um tempo correspondente a uma constante de relaxação. Quando o campo eléctrico é desligado, o processo inverte-se e a orientação aleatória das moléculas também segue uma variação temporal com a mesma constante de relaxação [23].

A frequência de relaxação f_r está inversamente relacionada com o tempo de relaxação τ .

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_r} \quad (2.7)$$

Para frequências abaixo da frequência de relaxação o campo eléctrico alternado é lento o suficiente para que os dipólos possam acompanhar as suas variações. Aumentando a frequência começam a ocorrer perdas, resultando num pico de ε'' para a frequência de relaxação, enquanto o armazenamento ε' decresce devido ao desfasamento entre o alinhamento dos dipólos e o campo eléctrico. Acima da frequência de relaxação, tanto ε' como ε'' , decrescem porque o campo eléctrico varia tão rapidamente que não consegue influenciar a rotação dos dipólos e a orientação de polarização desaparece [23].

2.4.2. Modelo de Debye

O modelo de relaxação de Debye requer uma relaxação dielétrica com apenas um tempo de relaxação [24]. Para um dado material, este modelo assume moléculas dipolares esféricas num solvente não polar, sujeitas a atrito devido a forças viscosas entre a superfície das esferas e o solvente. Também assume uma concentração reduzida de esferas na solução para que não haja interacção entre as mesmas [8]. Neste modelo a permitividade dielétrica ε^* tem a forma [24]

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (2.8)$$

onde τ é o tempo de relaxação do dipólo, ε_s e ε_∞ são respectivamente a permitividade dielétrica estática e para alta frequência. Separando a parte real da parte imaginária obtém-se

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2.9)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + (\omega\tau)^2} \omega\tau \quad (2.10)$$

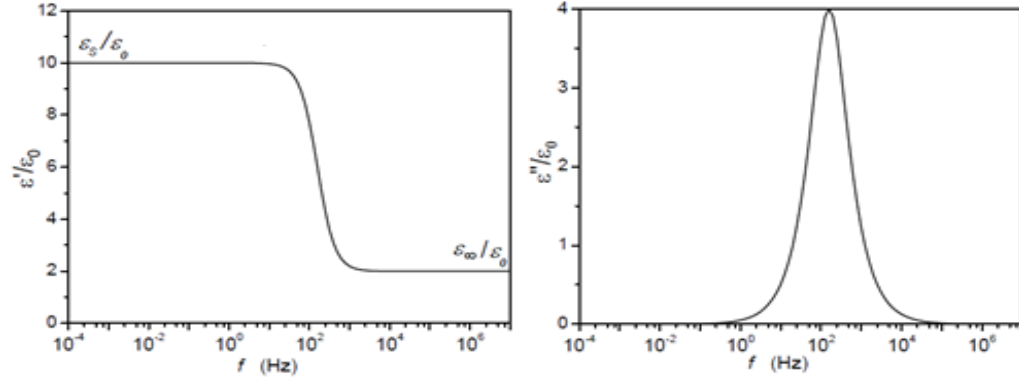


Figura 2.5 – ε' e ε'' em função da frequência para o modelo de Debye [8].

Pela figura 2.5 observa-se que a parte real da permissividade decresce desde o valor estático ε_s até ao valor de alta frequência ε_{∞} , enquanto a parte imaginária da permissividade apresenta um pico simétrico em relação ao pico de relaxação dielétrica.

Eliminando a frequência angular ω obtém-se

$$\left(\varepsilon' - \left(\frac{\varepsilon_s + \varepsilon_{\infty}}{2} \right) \right)^2 + (\varepsilon'')^2 = \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{2} \right)^2 \quad (2.11)$$

correspondente à equação dum círculo de raio R e centro (x, y) no plano ε'' em função de ε'

$$R = \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{2} \right) \quad (2.12)$$

$$x = \left(\frac{\varepsilon_s + \varepsilon_{\infty}}{2} \right) \quad (2.13)$$

$$y = 0 \quad (2.14)$$

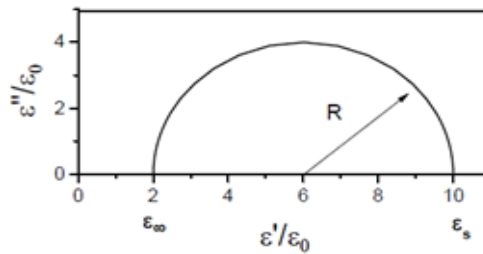


Figura 2.6 – Representação de Cole-Cole para o modelo de Debye [8].

2.4.3. Outros modelos empíricos

Poucos materiais se enquadram para ter uma resposta segundo o modelo de Debye. Na maioria dos casos o centro do semicírculo no plano ϵ'' em função de ϵ' não se situa sobre o eixo dos xx . Isto sucede devido ao material não possuir um tempo de relaxação único podendo ser descrito por postulação de uma distribuição de tempos de relaxação através dos diferentes átomos, agregados moleculares ou outros graus de liberdade, levando a expressão de Debye a assumir várias causas que influenciam o tempo de relaxação [25].

2.4.3.1. Modelo de Cole-Cole

Consiste numa modificação do modelo de Debye de modo a incluir um expoente $(1-\alpha)$ no termo $j\omega\tau$ ($0 \leq \alpha < 1$). O termo α possibilita definir uma transição de permissividade na região de relaxação dipolar [26, 27].

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (2.15)$$

Esta equação empírica permite interpretar resultados que não poderiam ser descritos pelo modelo de Debye. Decompondo em partes real e imaginária obtém-se [8]

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \left(1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)}{\left(1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2 + \left((\omega\tau)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2} \quad (2.16)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) (\omega\tau)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{\left(1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2 + \left((\omega\tau)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2} \quad (2.17)$$

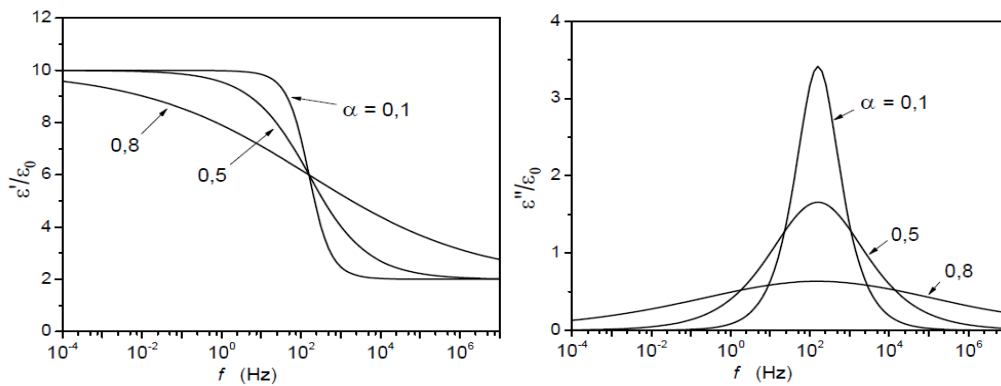


Figura 2.7 – ϵ' e ϵ'' em função da frequência para o modelo de Cole-Cole [8].

Pela figura 2.7 verifica-se que em relação ao modelo de Debye, o pico da curva relativa a ϵ'' alarga-se com α , enquanto a curva relativa a ϵ' decresce suavemente com a frequência.

Resolvendo as equações de ϵ' e ϵ'' em ordem a ω obtém-se a equação de um semicírculo com raio R e centro (x, y) dados por

$$R = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \sec\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \quad (2.18)$$

$$x = -\left(\frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}\right) \tan\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \quad (2.19)$$

$$y = \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2} \quad (2.20)$$

Em relação ao modelo de Debye, neste modelo as coordenadas do centro do semicírculo situam-se abaixo do eixo dos xx, onde o termo α permite controlar o achatamento da curva.

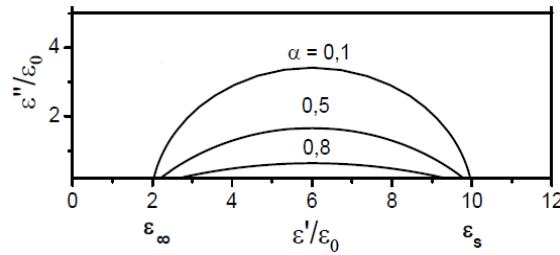


Figura 2.8 - Representação de Cole-Cole para o modelo de Cole-Cole [8].

2.4.3.2. Modelo de Cole-Davidson

Consiste numa modificação da equação de Debye para introduzir um expoente β ($0 \leq \beta < 1$) aplicado ao denominador [28]

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + j\omega\tau)^\beta} \quad (2.21)$$

Separando a parte real da parte imaginária obtém-se

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)(\cos \phi)^\beta (\cos \beta) \phi \quad (2.22)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)(\cos \phi)^\beta (\sin \beta) \phi \quad (2.23)$$

$$\phi = \arctan(\omega\tau) \quad (2.24)$$

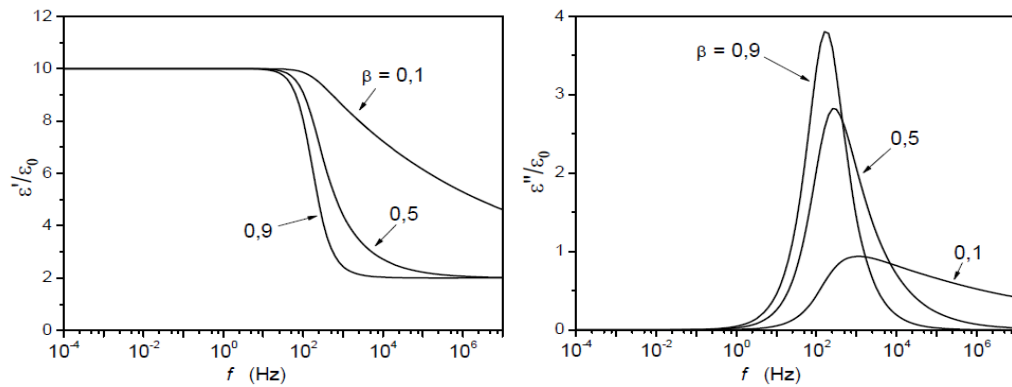


Figura 2.9 – ε' e ε'' em função da frequência para o modelo de Cole-Davidson [8].

Observa-se na figura 2.9 que ε' alastra-se com a diminuição de β , enquanto ε'' tem um pico assimétrico.

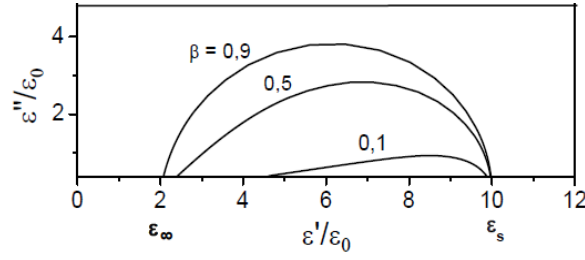


Figura 2.10 – Representação de Cole-Cole para o modelo de Cole-Davidson [8].

2.4.3.3. Modelo de Havriliak-Negami

A equação de Havriliak-Negami [29] tem sido aplicada para modelar a relaxação de materiais poliméricos. Dado que para materiais poliméricos o ajuste de dados experimentais ao modelo de Cole-Cole é razoável a baixas frequências e o ajuste ao modelo Cole-Davidson é razoável a altas frequências, a equação de Havriliak-Negami utiliza ambos os parâmetros de ajuste.

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{\left(1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}\right)^{\beta}} \quad (2.25)$$

Separando a parte real da parte imaginária obtém-se

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{M^{\beta}} \cos(\beta\phi) \quad (2.26)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{M^{\beta}} \sin(\beta\phi) \quad (2.27)$$

$$M = \left[\left(1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2 + \left((\omega\tau)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.28)$$

$$\phi = \arctan \left(\frac{(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)} \right) \quad (2.29)$$

A equação de Havriliak-Negami é uma generalização com mais um parâmetro de ajuste permitindo descrever mais dados experimentais e a partir da qual é possível obter expressões para a permitividade. Esta equação reduz-se nas outras equações para casos particulares:

- Se $\alpha = 0$ e $\beta = 1$, reduz-se à equação de Debye;
- Se $\beta = 1$, reduz-se à equação de Cole-Cole;
- Se $\alpha = 0$, reduz-se à equação de Cole-Davidson.

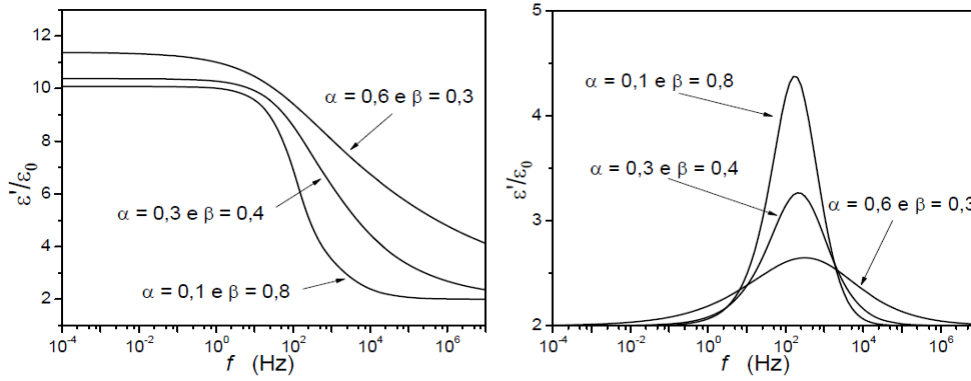


Figura 2.11 – ε' e ε'' em função da frequência para o modelo de Havriliak-Negami [8].

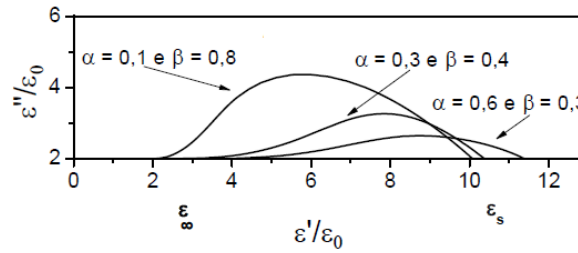


Figura 2.12 - Representação de Cole-Cole para o modelo de Havriliak-Negami [8].

2.5. Espectroscopia de impedâncias

A espectroscopia de impedâncias é uma técnica em que um pequeno sinal sinusoidal AC de tensão ou corrente, com amplitude e frequência conhecida, é imposto numa amostra para que a resposta AC em amplitude ou fase seja monitorizada. Normalmente propriedades electroquímicas como resistência, transferência de carga ou capacidade em dupla camada podem ser monitorizadas por esta técnica [30].

Um sinal de corrente sinusoidal pode ser representado pela sua amplitude I_{AC} e pela sua frequência angular ω ao longo do tempo t

$$I(\omega) = I_{AC} \sin(\omega t) \quad (2.30)$$

Um sinal de tensão AC de saída pode ser definido pela sua amplitude V_{AC} e pela diferença de fase em radianos θ entre o sinal de tensão e o de corrente.

$$V(\omega) = V_{AC} \sin(\omega t - \theta) \quad (2.31)$$

Para um sinal AC, a impedância de um material electroquímico não é puramente resistiva, sendo função da frequência de oscilação do sinal de entrada, resultando

$$Z^*(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} \quad (2.32)$$

onde $Z^*(\omega)$ é a impedância complexa, Z' a sua parte real e Z'' a sua parte imaginária, indicando que a impedância depende da frequência com que é medida. De notar que a dependência com o tempo dos sinais de entrada em tensão e de saída em corrente não foi transportada para a impedância, resultando que a impedância para uma determinada frequência seja invariante no tempo enquanto o sistema em si é variante no tempo [30].

A impedância sendo um rácio entre um sinal de entrada e um sinal de saída, que teve contacto com uma amostra, é uma função de transferência complexa que pode ser representada sob a forma $Z^* = Z' - jZ''$, onde Z' é a parte real e Z'' a parte imaginária. Em alternativa, também se pode analisar a admitância $Y^* = Y' + jY''$ como função de transferência complexa. Outras grandezas como o módulo dieléctrico, a permissividade dieléctrica ou a susceptibilidade podem ser obtidas a partir deste tipo de medições [7].

Para estudo de materiais baseados em cimento, a espectroscopia de impedâncias tem sido utilizada desde o início dos anos 80 para estudar a corrosão do aço dentro do cimento. Inicialmente a resposta para frequências acima de 10 kHz era atribuída a características dieléctricas da interface entre o aço e o cimento, mas posteriormente foi concluído que também poderiam haver contribuições dieléctricas apenas do cimento [9].

2.6. Microondas

Enquanto um efeito ressonante é normalmente associado a polarização electrónica ou atómica, a relaxação normalmente vem associada com orientação na polarização [23]. Para estudar materiais de baixas perdas, isto é com ϵ'' baixo, a perturbação com cavidade ressonante pode ser utilizada com bons resultados a frequências de microondas [31]. Quando é inserida uma pequena amostra numa cavidade ressonante é preciso garantir que esta irá causar apenas uma pequena alteração na frequência em relação à frequência de ressonância da cavidade vazia, devendo a amostra ter dimensões reduzidas [32].

Assim sendo, a perturbação pode relacionar-se com a permissividade complexa do material introduzido no interior da cavidade. A alteração de frequência de ressonância relaciona-se com a parte real da permissividade. Se, ao longo do tempo, o material perder água, que tem um elevado valor de ϵ' nas frequências de microondas é expectável que a constante dieléctrica do material diminua. Isto significa que a variação de frequência de ressonância deve também diminuir. A parte imaginária relaciona-se com a variação do factor de qualidade Q da cavidade. Esta parte imaginária relaciona-se directamente com a condutividade do material. Espera-se assim que a variação de Q com o tempo seja uma medida indirecta da condutividade a alta frequência.

Capítulo 3: Realização experimental

Durante o período de um mês foram efectuadas medições das propriedades eléctricas de amostras de cimento em pó misturado com água, de modo a acompanhar variações que permitissem estudar a presa do cimento. Todas as medições foram efectuadas à temperatura ambiente e com o equipamento para medidas eléctricas disponível no Laboratório de Sólidos Não Cristalinos do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

Este capítulo apresenta algumas técnicas de medição possíveis, assim como os sistemas de medição utilizados com base nessas técnicas, explica o processo de preparação de amostras e descreve o procedimento experimental.

3.1. Técnicas de medição

As técnicas de medição que podem ser utilizadas para fazer medidas eléctricas de amostras de um material procuram realçar o que se pretende medir, podendo destruir ou não amostra e estando sujeitas a diferentes limitações experimentais ou fontes de erros.

3.1.1. Sonda coaxial

A utilização de uma sonda coaxial com uma ponta em aberto formando uma secção de linha de transmissão é uma técnica em que o material é medido ao imergir a sonda num líquido ou por contacto entre a sonda e a superfície lisa do material sólido ou em pó. Os campos na extremidade da sonda penetram no material e sofrem alterações quando entram em contacto com o material. Um sinal reflectido pode ser medido e relacionado com a permitividade ϵ^* [23].



Figura 3.1 – Sonda coaxial em amostras de estado sólido (esquerda) e estado líquido (direita).

Tipicamente um sistema de medida com sonda coaxial inclui um analisador de rede ou de impedâncias, uma sonda coaxial e software apropriado.

3.1.2. Linha de transmissão

Esta técnica requer que o material a ser testado seja colocado parcialmente dentro de uma linha de transmissão. A linha de transmissão normalmente consiste numa secção de guia de onda rectangular ou de cabo coaxial. Os parâmetros ϵ^* e μ^* podem ser calculados através das medições do sinal reflectido S_{11} e do sinal transmitido S_{21} [23].



Figura 3.2 – Linha de transmissão como secção de guia de onda rectangular ou de cabo coaxial.

3.1.3. Medição em espaço livre

Este método consiste na utilização de antenas para focar energia de microondas para ou através de um material sem que seja necessário um suporte. Este método não requer contacto e pode ser utilizado em materiais a alta temperatura ou em ambientes hostis [23].

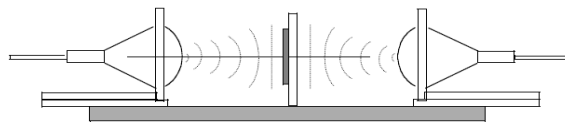


Figura 3.3 – Esquema de medição em espaço livre.

3.1.4. Cavidade ressonante

Cavidades ressonantes são estruturas que possuem um factor de qualidade Q elevado e que são capazes de ressoar a determinadas frequências. Basta que um pedaço de material afecte a frequência central e o factor de qualidade da cavidade para que se possa obter a partir desses parâmetros a permitividade e a permeabilidade do material a dada frequência [23].

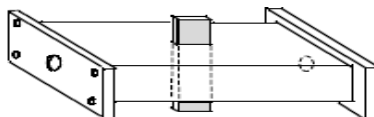


Figura 3.4 – Esquema de cavidade ressonante.

Uma pequena amostra é suficiente para perturbar os campos dentro da cavidade de modo a detectar variações mensuráveis da frequência de ressonância e do factor de qualidade. Existem vários tipos de cavidades ressonantes permitindo operar segundo vários métodos. Um dos mais comuns consiste em colocar uma amostra a meio de uma cavidade rectangular com placas de íris nas extremidades operando no modo TE_{10n} para que a amostra a ser testada fique colocada no ponto de máximo do campo eléctrico para medidas dieléctricas [23].

3.1.5. Condensador de placas paralelas

Esta técnica consiste na utilização de um condensador de placas paralelas formado por dois eléctrodos sendo colocada uma pequena amostra de material entre ambas as placas [23].



Figura 3.5 – Esquema de condensador de placas paralelas.

3.1.6. Comparação entre técnicas de medição

Para ser possível utilizar alguma das técnicas de medição, vários factores como precisão, conveniência, propriedades ou forma dos materiais são importantes na selecção da técnica de medição mais apropriada. Sendo necessário considerar [23]:

- Gama de frequências;
- Valores expectáveis de ϵ^* e μ^* ;
- Precisão de medida pretendida;
- Propriedades de distribuição no material;
- Estado físico do material;
- Dimensões da amostra;
- Destruição ou não da amostra;
- Contacto ou não com a amostra;
- Gama de temperatura;
- Custo suportável.

A tabela 3.1 mostra uma comparação entre as técnicas de medição apresentadas, assim como o tipo de medida que se pode obter directa ou indirectamente, e o contexto em que será mais favorável aplicar determinada técnica.

| Técnica de medição | Medida | Contexto |
|----------------------|------------------------|--|
| Sonda coaxial | ε^* | Banda larga, fácil de utilizar, não destrutiva. Adequada para amostras com perdas em estado líquido ou sólido. |
| Linha de transmissão | ε^*, μ^* | Banda larga. Adequada para amostras com poucas perdas em estado sólido manejável. |
| Espaço livre | ε^*, μ^* | Não contacto. Adequado para altas temperaturas com amostras planas de grandes dimensões. |
| Cavidade ressonante | ε^*, μ^* | Preciso. Adequado para amostras de pequenas dimensões com poucas perdas. |
| Placas paralelas | ε^* | Preciso. Adequado para amostras finas e planas. |

Tabela 3.1 – Comparação entre técnicas de medição.

3.2. Sistemas de medida

Para este trabalho foi necessário utilizar técnicas que não fossem destrutivas mas que pudessem ter contacto estático permanente após o inicial com cada amostra. Dado que este trabalho se baseou em medidas da impedância eléctrica, foram utilizados sistemas que permitissem medir, ao longo do tempo, e para as mesmas amostras, à temperatura ambiente as variações da impedância eléctrica em função da frequência.

Porque a impedância de uma amostra pode ser medida por equipamento de laboratório através da utilização de eléctrodos colocados na amostra usando um sinal AC de uma fonte que faça varrimento em frequência com monitorização da voltagem que realmente atravessa o material, foram seleccionados equipamentos que permitem medir sinais de muito baixa amplitude em diferentes bandas de frequência. Para medições a baixas frequências, foi utilizado um amplificador Lock-In, para medir sinais a altas frequências foi utilizado um medidor de impedâncias LCR e para medições com microondas foi utilizado um analisador de rede com cavidade ressonante.

3.2.1. Amplificador Lock-In

Um amplificador Lock-In é um aparelho que permite que pequenos sinais AC, da ordem dos nanovolts, possam ser detectados e medidos mesmo quando sujeitos a ruído de várias ordens de grandeza superior. Este tipo de aparelhos faz uso de uma técnica de detecção por fase para obter o sinal segundo uma referência específica de frequência e de fase, de modo a rejeitar outras componentes fora da frequência de referência sem que afectem a medida.

Na realização experimental foi utilizado o amplificador Lock-In SR850 DSP Stanford Research Systems [33], que permite explorar a banda espectral entre 1 Hz e 100 kHz detectando sinais em fase e em quadratura. Este equipamento permite efectuar medidas eléctricas com base no circuito da figura 3.6. Verifica-se que um sinal sinusoidal V_0 é aplicado a uma impedância em série formada por uma carga Z e por uma impedância conhecida Z_1 .

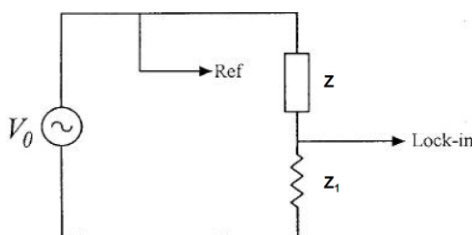


Figura 3.6 – Circuito de medição de Z^* com Lock-In.

Para este trabalho foi aplicada uma tensão de referência V_0 de 1 V e utilizada uma resistência de precisão R_i de 1600 Ω , para uma impedância de entrada do Lock-In formada pelo paralelo entre uma resistência R_i de 1 M Ω e um condensador C_i de 25 pF. A carga segue um modelo paralelo de capacidade C com resistência R para modelar a amostra que se pretende medir, enquanto a impedância conhecida resulta do paralelo entre a impedância de entrada do amplificador Lock-In com a resistência de precisão.

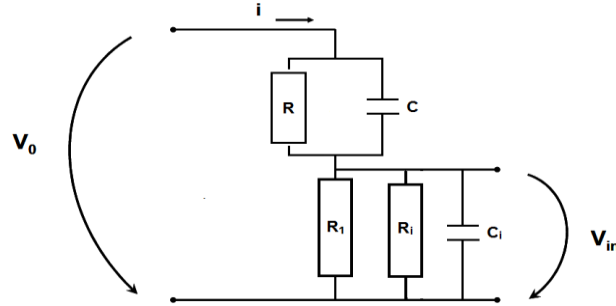


Figura 3.7 – Detalhe do circuito de medição de Z^* com Lock-In.

Este esquema possibilita obter medidas de tensão em fase V_f e em quadratura V_q , para relacionar os parâmetros V_0 , R_1 , R_i , C_i , C e R ao longo da frequência $\omega = 2\pi f$, para obter [34]:

$$a = \frac{R_i R_1}{R_i + R_1} \quad (3.1)$$

$$b = \omega C_i \left(\frac{R_i R_1}{R_i + R_1} \right)^2 \quad (3.2)$$

$$c = \frac{V_f V_0}{V_f^2 + V_q^2} - 1 \quad (3.3)$$

$$d = -\frac{V_q}{V_f^2 + V_q^2} V_0 \quad (3.4)$$

$$R = \frac{(ac - db)^2 + (ad + bc)^2}{ac - db} \quad (3.5)$$

$$C = \frac{ad + bc}{\omega [(ac - db)^2 + (ad + bc)^2]} \quad (3.6)$$

De outro modo podem obter-se equações aproximadas na forma $Z^* = Z' - jZ''$ [35]:

$$Z' = \frac{R_i (V_f V_0 - V_f^2 - V_q^2) - \omega C_i^2 R_i^2 V_q V_0}{(1 + \omega^2 C_i^2 R_i^2) (V_f^2 + V_q^2)} \quad (3.7)$$

$$Z'' = \frac{V_q V_0 R_i + \omega C_i^2 R_i^2 (V_f V_0 - V_f^2 - V_q^2)}{(1 + \omega^2 C_i^2 R_i^2)(V_f^2 + V_q^2)} \quad (3.8)$$

3.2.2. Medidor de impedâncias LCR

Para medições a frequências mais elevadas recorreu-se a um medidor de impedâncias HP 4285A Precision LCR Meter [36] com uma configuração onde quatro terminais permitem efectuar medições precisas na gama de frequências entre 75 kHz e 30 MHz. Para este trabalho experimental foi assumido que cada amostra pode ser modelada por uma associação em paralelo entre uma capacidade C e uma resistência R .

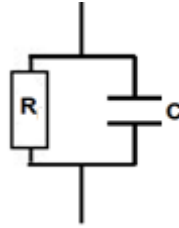


Figura 3.8 – Configuração C-R para a amostra com LCR.

Para cada medição, os dados foram armazenados num computador permitindo a sua recolha para calcular a impedância complexa da amostra $Z^* = Z' - jZ''$. Considerando a associação em paralelo da figura 3.8 e conhecidos os valores de C e R para cada frequência $\omega = 2\pi f$, pode-se obter

$$Z^* = \frac{R}{1 + (\omega CR)^2} - j \frac{\omega CR^2}{1 + (\omega CR)^2} \quad (3.9)$$

3.2.3. Analisador de rede com cavidade ressonante

Para efectuar medições na banda de microondas foi utilizado um sistema com um analisador de rede acoplado a uma cavidade ressonante.

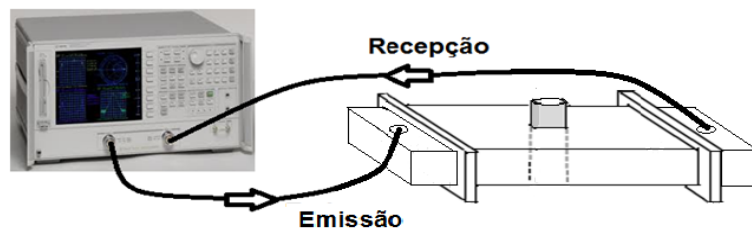


Figura 3.9 – Diagrama de montagem entre analisador de rede e cavidade ressonante.

Um analisador de rede permite que uma medida de reflexão ou transmissão através de um material assim como o conhecimento das suas dimensões físicas sejam suficientes para obter informação para caracterizar a permissividade desse material. Este equipamento consiste numa fonte de sinal, um receptor e um visor. A fonte imite um sinal desde a porta de emissão para o material a ser testado. O receptor fica sintonizado para detectar os sinais reflectidos e transmitidos pelo material. Normalmente os analisadores de rede para microondas possuem uma ou duas portas. Neste caso foi utilizado um aparelho com duas portas. A possibilidade de medir os parâmetros S , que caracterizam a potência transmitida ou reflectida por um sinal representados na forma S_{nm} com n sendo o índice da porta de saída e m sendo o índice da porta de entrada, permite

estudar a proporção entre a amplitude e a diferença de fase do sinal recebido numa porta em relação ao sinal emitido.

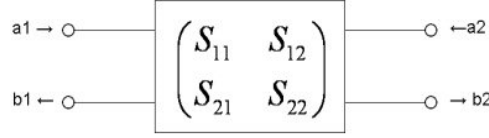


Figura 3.10 – Diagrama de parâmetros S para um sistema de 2 portas.

Da figura 3.10 resulta a seguinte relação entre sinais recebidos b_n e transmitidos a_m [37]

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

Os parâmetros S_{mn} que caracterizam a potência de um sinal transmitido ou reflectido também podem ser expressos na forma polar

$$S_{mn} = S_m e^{-i\phi_n} \quad (3.11)$$

Sendo utilizados para representar sinais em redes, os parâmetros S não são adequados para fazer conversões de frequência, e mesmo na maior parte das vezes são utilizados para representar pequenos sinais sujeitos apenas a efeitos lineares na rede, de modo a que a compressão do ganho não ocorra. Uma das principais vantagens na utilização de analisadores de redes consiste em permitir caracterizar a direcção de propagação com uma simples ligação.

Neste trabalho foi utilizado o analisador de rede HP 8753D [38] com possibilidade de medir sinais numa gama espectral entre 30 kHz e 6 GHz, para recolha de dados experimentais em transmissão, podendo ser ajustada a janela de amostragem para uma banda espectral que permita uma maior resolução entre pontos espectrais amostrados. Foi utilizado um sinal incidente com uma potência de 1 mW.

Quando se introduz uma amostra no interior da cavidade, a sua transmissão é alterada. É alterada a frequência e o factor de qualidade. Considerando apenas perturbações de primeira ordem provocadas pela amostra dieléctrica (não magnética) na cavidade, é possível relacionar a variação da frequência de ressonância na cavidade Δf , o inverso do factor de qualidade da cavidade $\Delta(1/Q)$ e a permitividade complexa do material ε^* através da expressão [39]

$$\frac{\Delta f}{f_0} + j\Delta\left(\frac{1}{2Q}\right) = \varepsilon_0 (\varepsilon^* - 1) \frac{\iiint_V E_i^* E_0 dV}{\iiint_V \varepsilon_0 E_0^2 dV} \quad (3.12)$$

$$\Delta f = f_0 - f_1 \quad (3.13)$$

onde ε_0 é a permitividade do espaço livre, f_0 é a frequência de ressonância da cavidade vazia, f_1 é a frequência de ressonância com perturbação por parte da amostra, E_i^* é o campo eléctrico em torno do material, E_0 é o campo eléctrico fora do material. As integrações são feitas em relação ao volume da amostra v e ao volume da cavidade V , onde se identifica um rácio entre a energia contida na amostra de material em relação à energia armazenada na cavidade.

Dado que

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (3.14)$$

$$\Delta\left(\frac{1}{Q}\right) = \frac{1}{Q_1} - \frac{1}{Q_0} \quad (3.15)$$

onde Q_0 e Q_1 correspondem aos factores de qualidade para a cavidade vazia e com amostra, respectivamente. Assim é possível separar a parte real da parte imaginária para obter

$$\varepsilon' = K \left(\frac{\Delta f}{f_0} \right) \frac{V}{v} + 1 \quad (3.16)$$

$$\varepsilon'' = \frac{K}{2} \Delta \left(\frac{1}{Q} \right) \frac{V}{v} \quad (3.17)$$

onde K é o factor de despolarização, dependente dos parâmetros geométricos. Logo, utilizando uma amostra com a mesma forma e dimensões de outras amostras em estudo, é possível calcular K . As expressões indicam que a variação da frequência é proporcional a ε' , ou seja proporcional à capacidade da amostra que por sua vez está relacionada com a água livre no cimento. A variação do inverso de Q é proporcional a ε'' que está relacionada com a condutividade da amostra. Uma vez que estamos interessados na evolução temporal de ε' e ε'' , e não no seu valor absoluto, não foi necessário calcular o valor de K .

3.3. Preparação de amostras

Para este tipo de experiências recorreu-se à utilização de cimento em pó e água destilada para a preparação de amostras segundo distintos rácios de massa água por cimento. Foi utilizado cimento Portland do tipo CEM II/B-L 32,5 N [20]. Este cimento foi adquirido por via comercial sendo armazenado por um período até 3 meses num saco de plástico selado e num ambiente com temperatura pouco variável, a rondar 23° C, enquanto decorreram as experiências. Durante todo esse período o cimento foi mantido no interior do saco selado, excepto durante os momentos de extracção para evitar o contacto prolongado com o ar [4].

3.3.1. Mistura de água com cimento

As amostras de cimento foram preparadas por adição de água destilada ao cimento anidro. Durante a preparação, foram pesados em separado água destilada e cimento em pó utilizando uma balança A&D Instruments GR-200-EC [40] com precisão suficiente para inferir um erro inferior a 0,5% na determinação separada das massas e na mistura para que se pudessem obter rácios de massa água por cimento com erros inferiores a 1,0%.

Logo após a mistura de água destilada com cimento anidro num recipiente de plástico, e de modo a obter uma grande superfície de contacto entre as moléculas de água e os grãos de pó de cimento, foi utilizado um berbequim para homogeneizar a mistura durante cerca de 3 minutos a uma velocidade a rondar as 300 rotações por minuto, obtendo-se uma pasta fluida.

Este processo foi repetido para se obterem cada um dos rácios de massas água por cimento. A quantidade de cimento e de água, por cada amostra, sofreu variações entre rácios, para que a pasta fluida obtida ocupasse um volume relevante em cada tipo de porta amostras. No total foram preparadas quatro tipos de amostras:

- Amostra A: Rácio de massas água por cimento de $0,40 \pm 1,0\%$;
- Amostra B: Rácio de massas água por cimento de $0,60 \pm 1,0\%$;
- Amostra C: Rácio de massas água por cimento de $0,80 \pm 1,0\%$;
- Amostra D: Rácio de massas água por cimento de $1,00 \pm 1,0\%$.

3.3.2. Selecção de porta-amstras

Antes de medir as propriedades dieléctricas de um material, um porta amostras ou um suporte adequado deve ser preparado para que os campos electromagnéticos possam ser aplicados de forma previsível e para que haja conexão com o equipamento de medida. O tipo de suporte necessário vai depender do equipamento de medida a ser utilizado e das propriedades do estado físico do material [23].

3.3.2.1. Porta-amstras para medições com Lock-In e LCR

Para medidas com Lock-In e LCR, a pasta fluida obtida após mistura de água destilada com cimento anidro foi colocada num recipiente de plástico e fechada com uma tampa plástica que permitia a introdução de dois eléctrodos cilíndricos paralelos em linha bifilar separados de 15 mm entre si, e com diâmetro de 4 mm, para ficarem submersos na pasta de cimento de modo a fazer medições como se o dieléctrico fosse perfeitamente isotrópico.

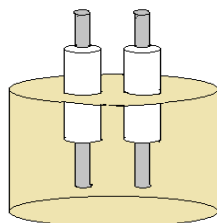


Figura 3.11 – Porta-amstras para medições com Lock-In e LCR.

Foram usados eléctrodos de aço inoxidável revestidos parcialmente em teflon, ficando cada eléctrodo com uma ponta totalmente imersa nas amostras no interior do recipiente de plástico enquanto a outra ponta era conectada a uma porta do Lock-In ou do LCR, sendo efectuadas medidas eléctricas por varrimento de frequência com dados armazenados num terminal onde era executado o programa de controlo.

3.3.2.2. Porta-amstras para medições na cavidade ressonante

Tendo em consideração a disponibilidade de uma cavidade ressonante com dimensões conhecidas, foi preparado um porta-amstras cilíndrico em teflon com uma cavidade para acomodar amostras a perto de meia altura da cavidade, tal como mostrado na figura 3.12, onde apenas uma pequena quantidade de pasta de cimento foi colocada.



Figura 3.12 – Porta-amstras para medições em cavidade ressonante.

Este porta-amstras foi colocado no centro da cavidade onde o campo eléctrico é máximo. A utilização de teflon deve-se a este material ter características dieléctricas quase transparentes, e constantes com a temperatura e frequência. A quantidade de pasta de cimento necessária por amostra foi mínima para criar uma perturbação no campo eléctrico.

3.4. Procedimento experimental

Para efectuar experiências a baixas frequências no contexto deste trabalho foi utilizado o amplificador Lock-In na banda espectral de 56 Hz a 17,78 kHz, o medidor de impedâncias LCR na

banda espectral de 80 kHz a 4 MHz, e uma cavidade ressonante de comprimento 43,23 cm para uma frequência de ressonância em torno de 2,78 GHz acoplada ao analisador de rede.

Após preparação de cada amostra, foram efectuadas medidas com o amplificador Lock-In e com o medidor de impedâncias LCR. Ambos os aparelhos permitiram efectuar medidas de varrimento em frequência dentro de curtos períodos de tempo. Este processo foi repetido para cada amostra reduzindo variações nas condições de medida.

Capítulo 4: Discussão de resultados

4.1. Medidas eléctricas

Ao analisar os resultados obtidos segundo uma representação de Cole-Cole, foi observado que as curvas não formavam um semi-círculo com centro sobre o eixo horizontal, não se ajustando ao modelo de Debye. Comparando cálculos teóricos com curvas experimentais, o modelo de Cole-Davidson apresentou uma correlação ligeiramente mais elevada do que o modelo de Cole-Cole, ao mesmo tempo que permitiu um rápido processamento e calcular em alguns casos o ângulo de depressão e a frequência de relaxação. Para analisar a presa do cimento foram consideradas relações entre as medidas eléctricas e as alterações dinâmicas dentro de cada amostra. O parâmetro Y' está relacionado com a condutividade σ , que por sua vez é proporcional a ε'' , e com reacções internas de cada amostra.

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} \quad (4.1)$$

Ajustando os dados experimentais com a cavidade ressonante segundo a função de Lorentz, foi possível calcular variações da frequência de pico e do recíproco do factor de qualidade, causadas pela perturbação de cada amostra na cavidade, ao longo do tempo.

4.1.1. Amostra A: Rácio de massas água por cimento de 0,40

4.1.1.1. Amplificador Lock-In

A figura 4.1 mostra a evolução de Y' ao longo do tempo para duas frequências. Embora o perfil das curvas seja similar, a mais altas frequências a admitância é superior. No entanto as curvas tendem a convergir no tempo.

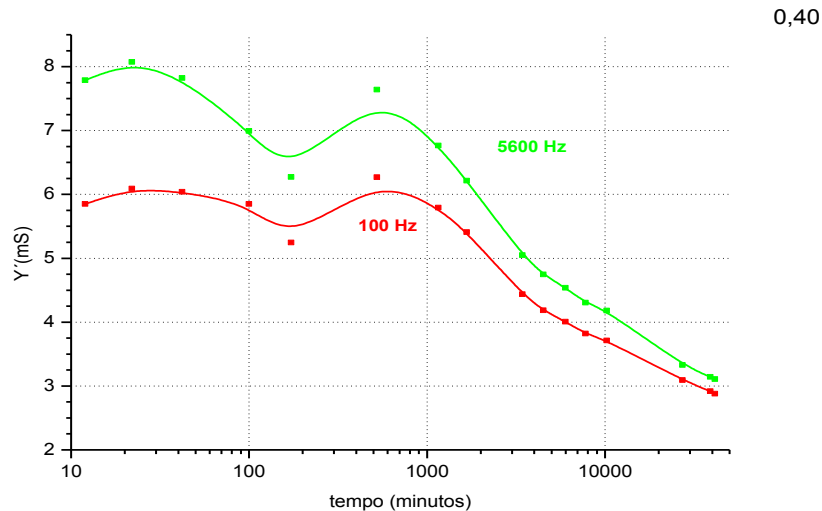


Figura 4.1 – Y' em função do tempo para várias frequências para o rácio 0,40 com Lock-In.

Nos primeiros minutos a condutividade é elevada devido à formação de iões de cálcio Ca^{2+} , seguido de uma diminuição da condutividade por precipitação de iões e formação de C-S-H que se prolonga até que os iões de cálcio em excesso dos aditivos no cimento reajam novamente causando um segundo pico ao fim de cerca de 9 horas. Segue-se uma diminuição abrupta da condutividade ao fim de 3000 minutos (2 dias) onde pode ser identificada a presa do cimento. A condutividade do cimento ao fim de cerca de 40000 minutos (30 dias) começa a sofrer variações ligeiras podendo identificar-se o aproximar do fim da presa do cimento.

Para o cálculo dos parâmetros de relaxação, como o ângulo de depressão e a frequência de relaxação, foi correlacionada a curva experimental de Y' em função da frequência, para cada instante, com curvas de Y' em função da frequência segundo o modelo de Cole-Davidson com parâmetros variáveis, para serem seleccionados os parâmetros que permitissem obter uma maior correlação. As figuras 4.2 e 4.3 mostram os resultados obtidos.

Na frequência de relaxação, observa-se na primeira meia-hora um pico, seguido de uma depressão durante cerca de 3 horas, até novo pico ao fim de cerca de 9 horas. Ao fim de 1500 minutos (1 dia), a frequência de relaxação tende a manter-se, porque o cimento está hidratado com ligações fortes de hidratos e endurecido. Este padrão está em concordância com o observado na figura 4.1.

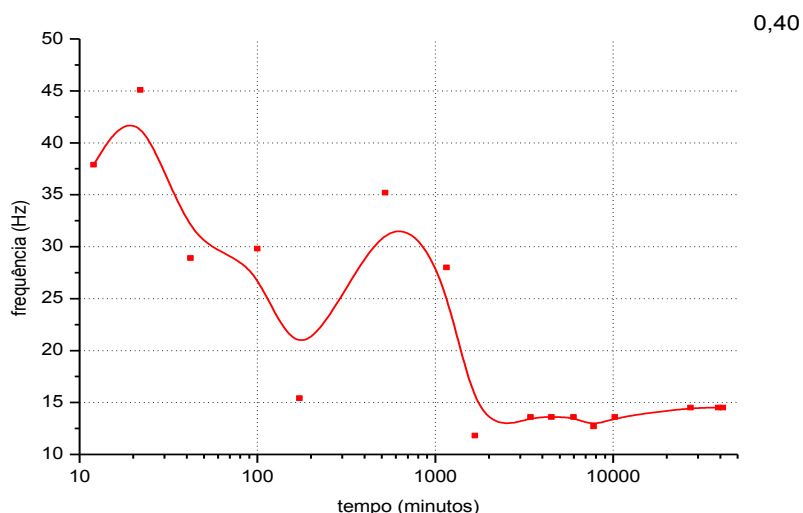


Figura 4.2 – Frequência de relaxação em função do tempo para o rácio 0,40 com Lock-In.

Para o ângulo de depressão, observa-se um pico ao fim de cerca de 2 horas, e um vale a partir do primeiro dia. Isto significa que ocorreu dissolução de iões Ca^{2+} seguido de precipitação que introduz heterogeneidade no sistema. O ângulo de depressão tende a aumentar até perto de 10000 minutos (cerca de 7 dias), para depois diminuir gradualmente, quando a amostra se torna mais homogênea.

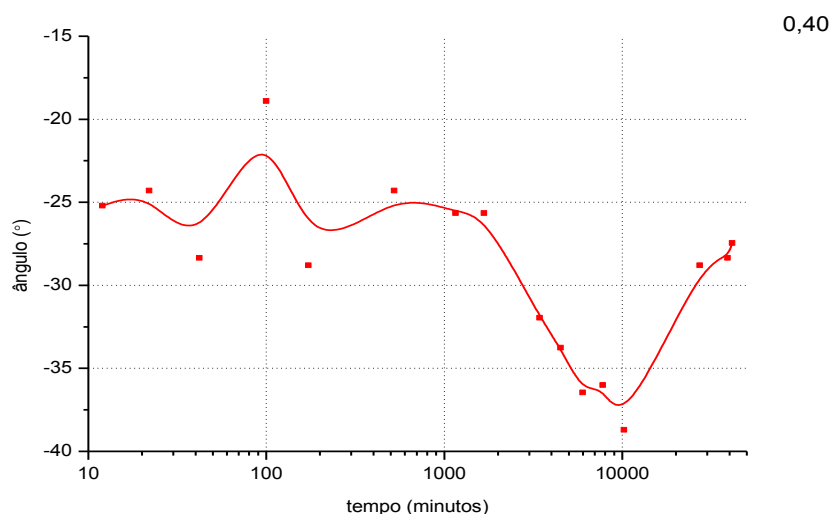


Figura 4.3 – Ângulo de depressão em função do tempo para o rácio 0,40 com Lock-In.

4.1.1.2. Medidor de impedâncias LCR

Na figura 4.4 observa-se um primeiro pico devido à formação inicial de iões Ca^{2+} . O segundo pico resulta de uma reacção de formação de iões em excesso devido aos aditivos, sendo de seguida iniciada a presa do cimento a partir de 1160 minutos. A partir deste instante a condutividade mantém-se baixa não sendo possível discriminar variações para identificar outras fases avançadas da presa do cimento. Este comportamento é similar ao observado nas medições com Lock-In, a mais baixas frequências.

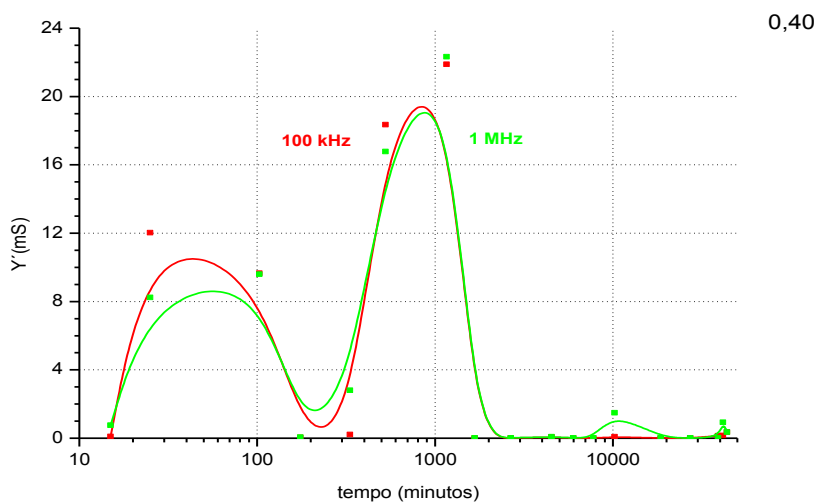


Figura 4.4 – Y' em função do tempo para várias frequências para o rácio 0,40 com LCR.

4.1.1.3. Cavidade ressonante

A figura 4.5 mostra variações da transmissão da cavidade ressonante devido a perturbações causadas pela amostra ao longo do tempo. Esta variação está relacionada com a presença de água livre na amostra, uma vez que a água tem uma frequência de relaxação na banda das microondas. Quanto maior a presença de água na amostra maior será a perturbação visível.

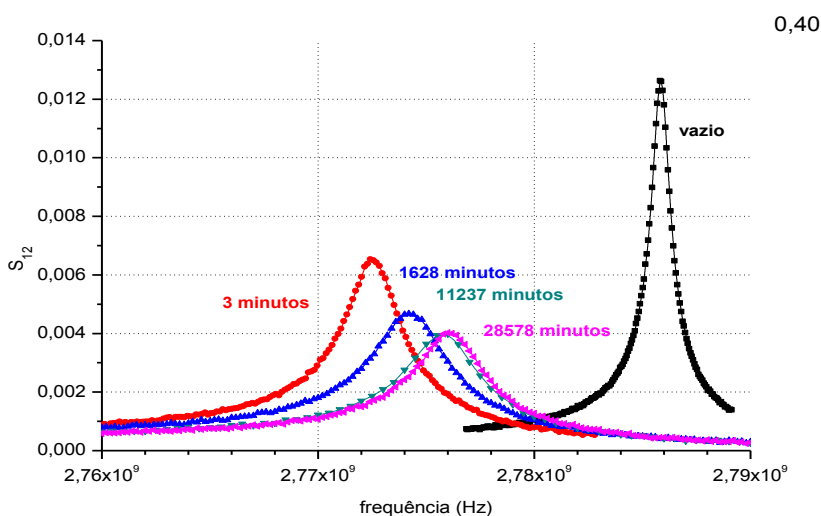


Figura 4.5 – Comparação entre cavidade vazia e com amostra ao longo do tempo para o rácio 0,40.

A variação de Δf tende a diminuir devido a libertação de água livre dos poros da amostra ao longo do tempo. Dado que a água tem uma permissividade relativa elevada, causa uma diminuição da constante dielétrica ϵ' da amostra, conforme a equação (3.16).

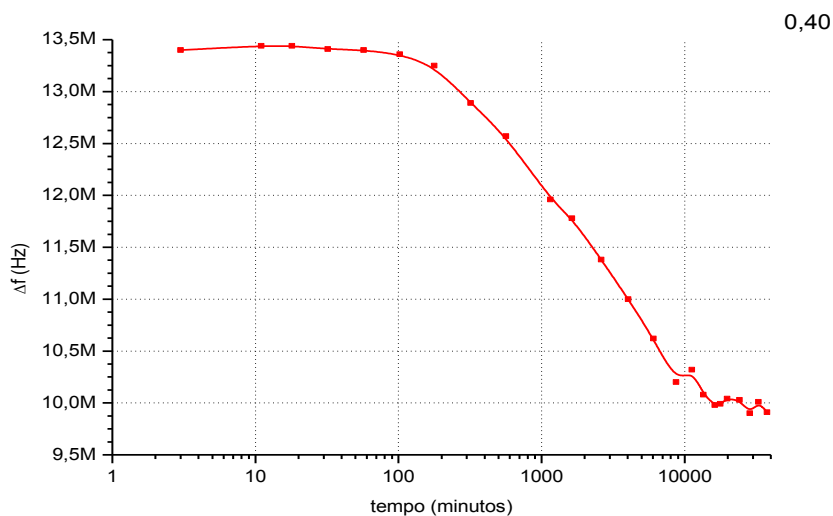


Figura 4.6 - Δf em função do tempo para o rácio 0,40.

A variação de $\Delta(1/Q)$ no tempo mostra um aumento inicial só ao fim de cerca de 5 horas para formar um pico ao fim do primeiro dia, seguido duma depressão e um segundo pico mais acentuado ao fim de perto de 10000 minutos (cerca de 7 dias). É o mesmo comportamento observado a baixa frequência para Y' que está de acordo com a equação (3.17), mostrando que a variação de ϵ'' é proporcional à condutividade segundo a equação (4.1).

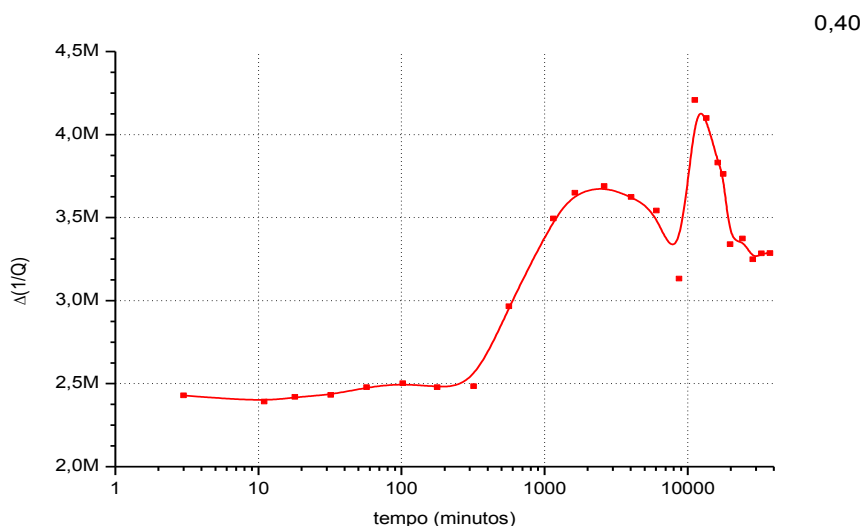


Figura 4.7 - $\Delta(1/Q)$ em função do tempo para o rácio 0,40.

4.1.2. Amostra B: Rácio de massas água por cimento de 0,60

4.1.2.1. Amplificador Lock-In

A evolução de Y' em função do tempo mostra que a condutividade tende a ser mais elevada com a frequência, existindo uma convergência quando o cimento endurece.

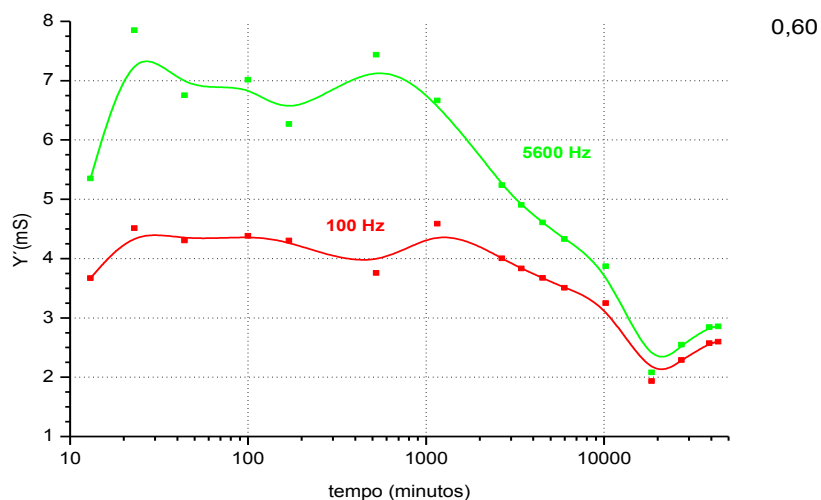


Figura 4.8 – Y' em função do tempo para várias frequências para o rácio 0,60 com Lock-In.

Existe um primeiro pico de condutância devido à formação de iões Ca^{2+} seguido de uma diminuição por precipitação de iões e formação de C-S-H. O segundo pico ocorre devido a reacções dos aditivos sendo retardado para frequências mais baixas. A presa do cimento inicia-se ao fim de cerca de 1 dia prolongando-se até perto de 20000 minutos (cerca de 2 semanas) a partir de onde a condutância pouco varia.

Os parâmetros de relaxação foram calculados a partir do modelo de Cole-Davidson, tal como para os outros rácios de massa água por cimento. Na frequência de relaxação, observa-se existir na primeira meia-hora um pico seguido de uma depressão durante cerca de 2 horas, até novo pico no final do primeiro dia. A frequência de relaxação tende a decair lentamente até 2 semanas, sofrendo depois poucas variações quando o cimento já estiver endurecido.

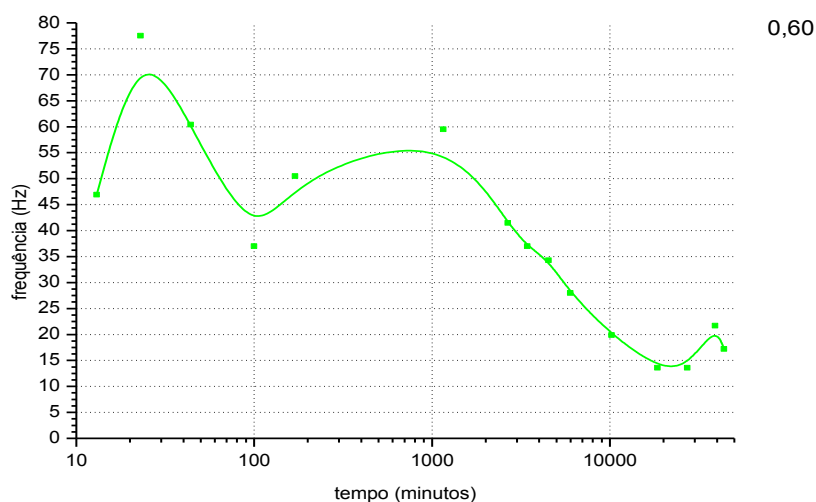


Figura 4.9 – Frequência de relaxação em função do tempo para o rácio 0,60 com Lock-In.

Para o ângulo de depressão, observa-se um decréscimo inicial, seguido de um aumento devido à precipitação de iões. A partir desta fase pode considerar-se haver uma ligeira diminuição do ângulo de depressão, correspondente à homogeneização do cimento.

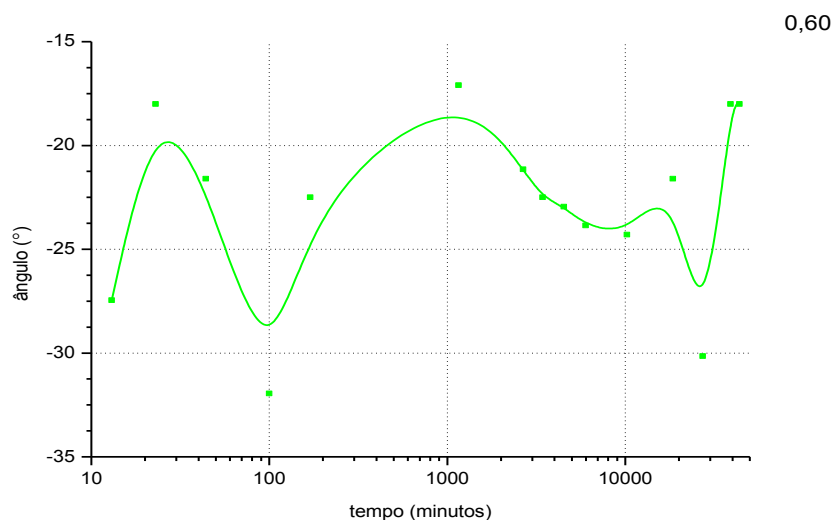


Figura 4.10 – Ângulo de depressão em função do tempo para o rácio 0,60 com Lock-In.

4.1.2.2. Medidor de impedâncias LCR

Neste caso observa-se que existe um primeiro pico ao fim de 2 horas, resultado da precipitação de C-S-H. Um segundo pico por volta dos 1000 minutos (cerca de 17 horas) deve-se a reacções entre a água livre e os aditivos. De seguida dá-se início à fase da presa do cimento.

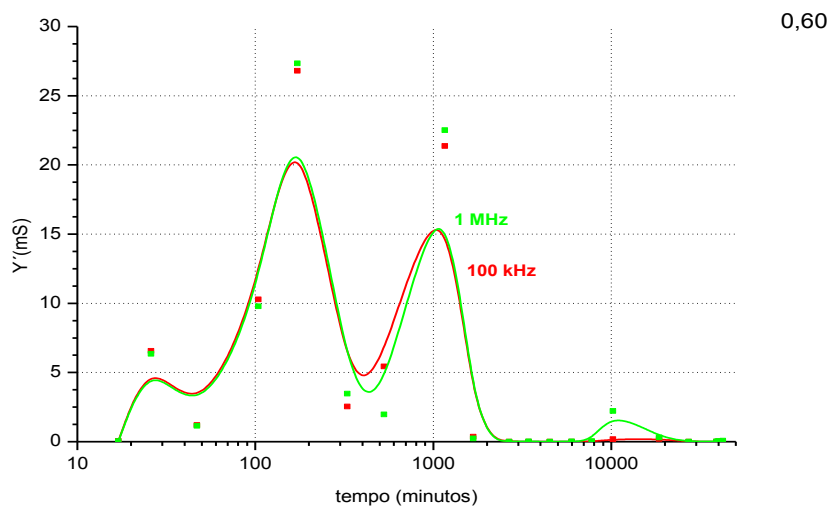


Figura 4.11 – Y' em função do tempo em várias frequências para o rácio 0,60 com LCR.

4.1.2.3. Cavidade ressonante

As variações na transmissão da cavidade ressonante mostram que sendo maior a presença de água inicialmente na amostra, maior será a perturbação visível na cavidade.

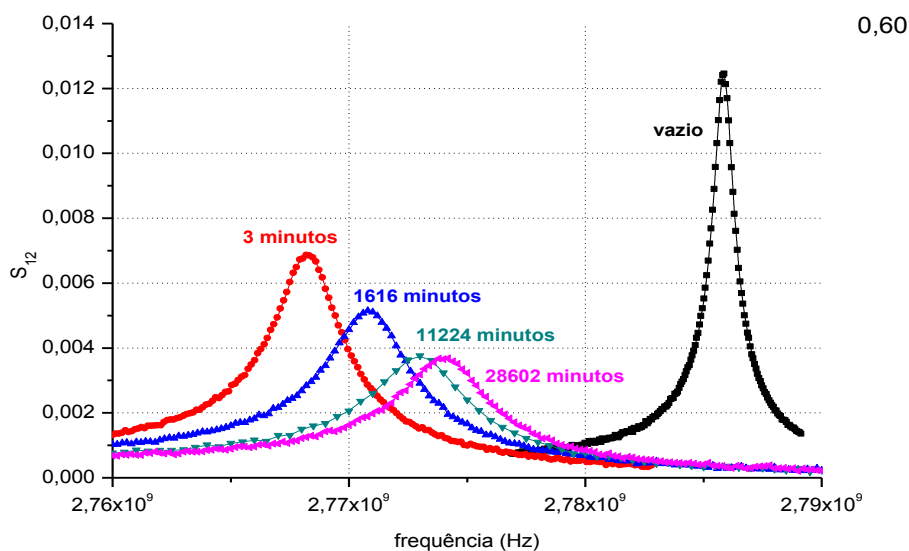


Figura 4.12 – Comparação entre cavidade vazia e com amostra ao longo do tempo para o rácio 0,60.

A variação de frequência tende a diminuir devido à libertação de água livre dos poros que causa uma diminuição da constante dielétrica da amostra.

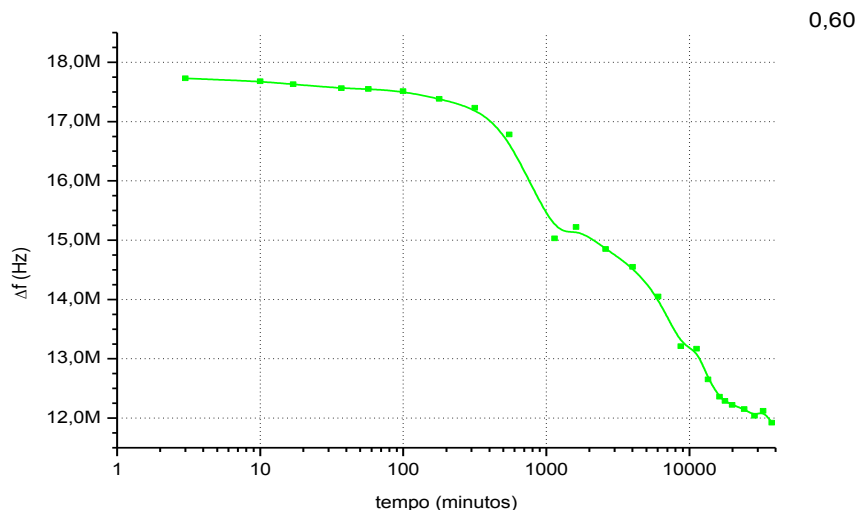


Figura 4.13 - Δf em função do tempo para o rácio 0,60.

A variação de $\Delta(1/Q)$ no tempo mostra um ligeiro aumento inicial não uniforme para formar um primeiro pico ao fim de cerca de 6000 minutos (4 dias). Segue-se uma depressão e um segundo pico mais acentuado ao fim de cerca de 10000 minutos (7 dias). Além de 7 dias ocorre uma descida acentuada devido à perda de água livre e consequente diminuição de condutividade.

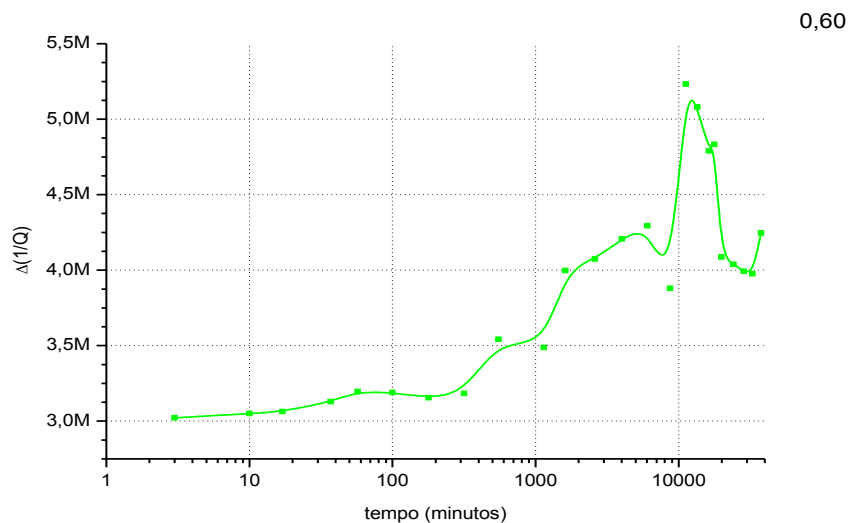


Figura 4.14 - $\Delta(1/Q)$ em função do tempo para o rácio 0,60.

4.1.3. Amostra C: Rácio de massas água por cimento de 0,80

4.1.3.1. Amplificador Lock-In

A admitância tende a mostrar dois picos ao longo do tempo sendo mais notórios a altas frequências, embora as curvas converjam com o endurecimento do cimento. O primeiro pico surge ao fim de cerca de 3 horas, no entanto o segundo pico foi retardado para surgir só ao fim do primeiro dia em ambas as frequências, sugerindo que o excesso de água no cimento provoca uma reacção mais prolongada com aditivos ao mesmo tempo que existe mais água livre para ser libertada antes de o cimento começar a endurecer. A partir de perto de 2000 minutos (cerca de 2 dias) dá-se a fase da presa do cimento, que fica praticamente concluída com o endurecimento do cimento ao fim de cerca de 2 semanas.

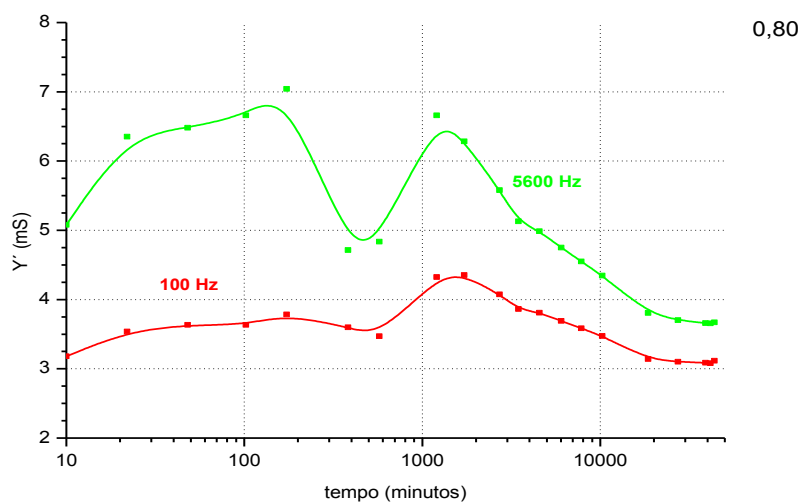


Figura 4.15 – Y' em função do tempo em várias frequências para o rácio 0,80 com Lock-In.

Na figura seguinte mostra-se a frequência de relaxação em função do tempo de presa. Na primeira hora existe um pico seguido de uma depressão ao fim de perto de 540 minutos (9 horas), até novo pico no final do primeiro dia. Durante a presa do cimento, a frequência de relaxação tende a decair lentamente até cerca de 25000 minutos (cerca de 17 dias), sofrendo depois poucas variações quando o cimento já estiver endurecido.

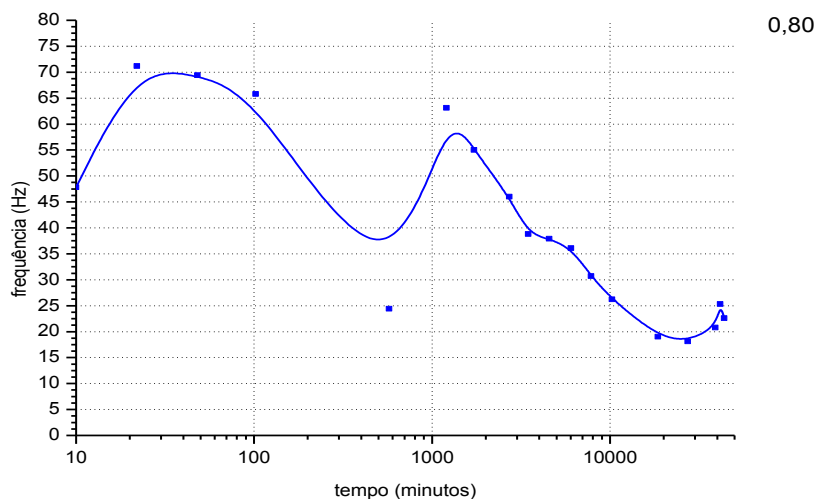


Figura 4.16 – Frequência de relaxação em função do tempo para o rácio 0,80 com Lock-In.

Para o ângulo de depressão, observa-se um decréscimo seguido de um aumento ao fim de 3 horas devido à precipitação de iões e formação de C-S-H. Após um novo decréscimo concluído por volta de 1 dia, o ângulo de depressão pouco varia indicando que após as reacções iniciais, a amostra tende a ser homogénea. Ao fim de 10000 minutos (cerca de 7 dias) o ângulo de depressão tende a aumentar quando o cimento endurece.

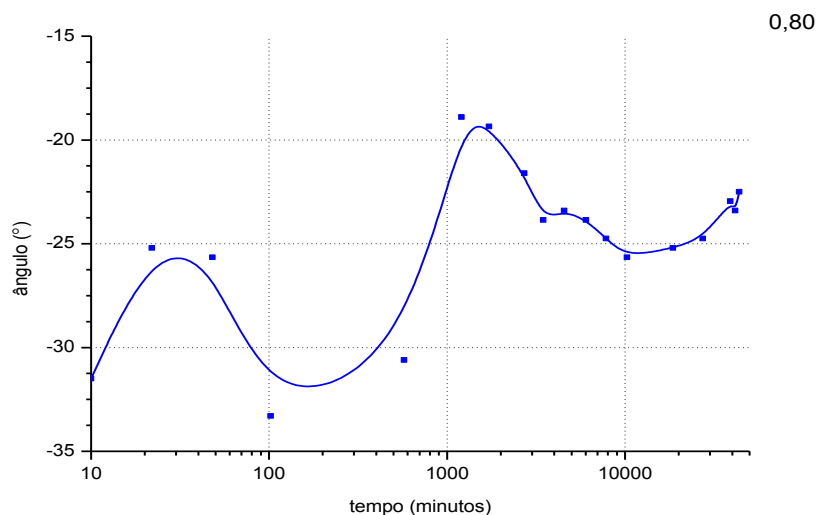


Figura 4.17 – Ângulo de depressão em função do tempo para o rácio 0,80 com Lock-In.

4.1.3.2. Medidor de impedâncias LCR

Neste caso observa-se no gráfico da admitância em função do tempo de presa que existe um primeiro pico nos instantes iniciais. Ao fim de cerca de 3 horas começa-se a formar um pico até perto de 390 minutos (cerca das 6 horas) seguido de um decaimento abrupto ao fim de 2800 minutos (cerca de 2 dias). Neste longo período várias reacções como a precipitação de C-S-H e reacções devido aos aditivos levaram a que na curva apareça apenas um grande pico. De seguida dá-se início à fase da presa do cimento.

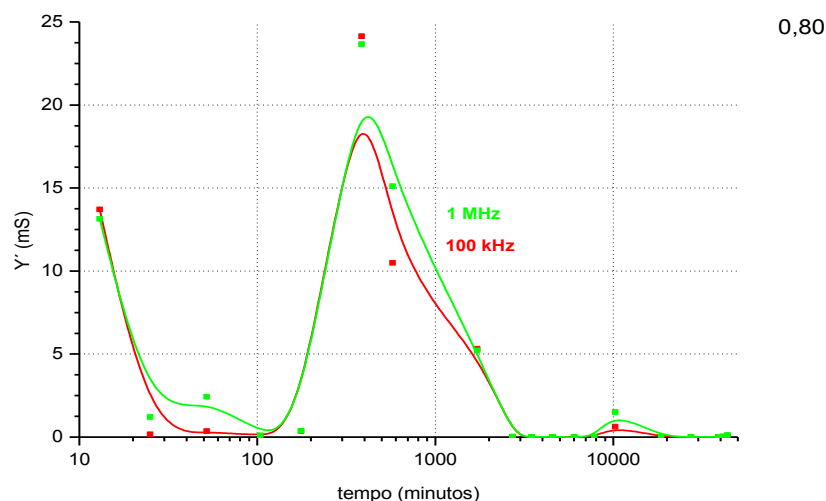


Figura 4.18 – Y' em função do tempo em várias frequências para o rácio 0,80 com LCR.

4.1.3.3. Cavidade ressonante

As variações na transmissão da cavidade ressonante devido às perturbações causadas pela amostra mostram que uma maior a presença de água, induz uma maior perturbação na cavidade.

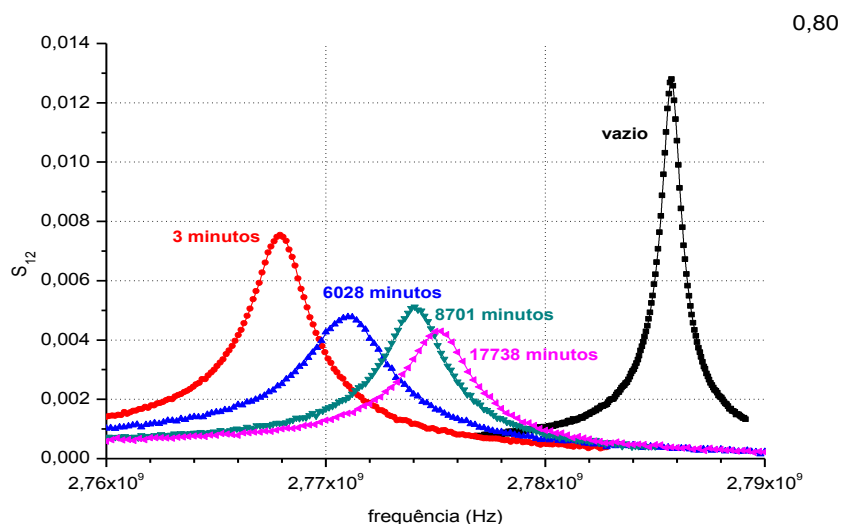


Figura 4.19 – Comparação entre cavidade vazia e com amostra ao longo do tempo para o rácio 0,80.

A frequência de ressonância praticamente mantém-se até cerca de 100 minutos e depois tende a diminuir lentamente até que ao fim de 6000 minutos (cerca de 4 dias) há uma queda abrupta devido ao início da presa do cimento com uma variação significativa da constante dielétrica.

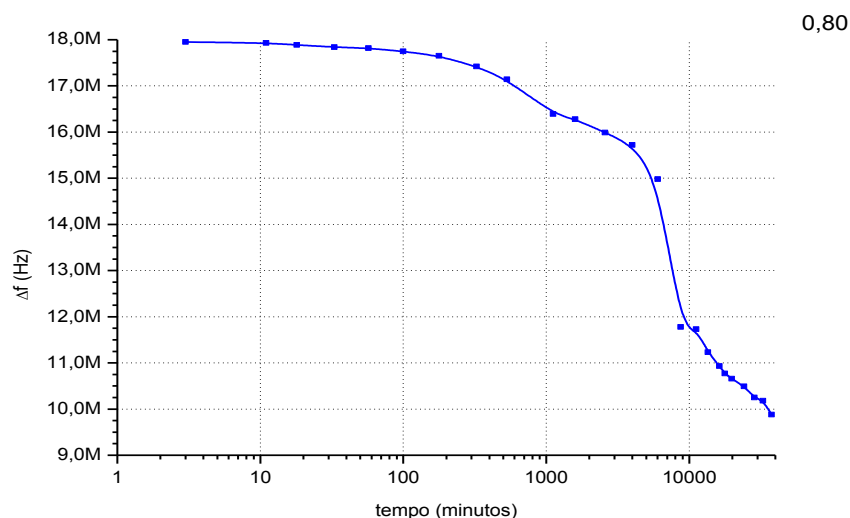


Figura 4.20 - Δf em função do tempo para o rácio 0,80.

A variação de $\Delta(1/Q)$ exhibe uma variação basicamente só a partir de 6 horas quando se forma um primeiro pico ao fim de 6000 minutos (cerca de 4 dias). Segue-se uma queda abrupta devido ao endurecimento da amostra e libertação de água livre. Forma-se um segundo pico ao fim de 2 semanas seguido de uma queda acentuada numa fase adiantada da presa do cimento.

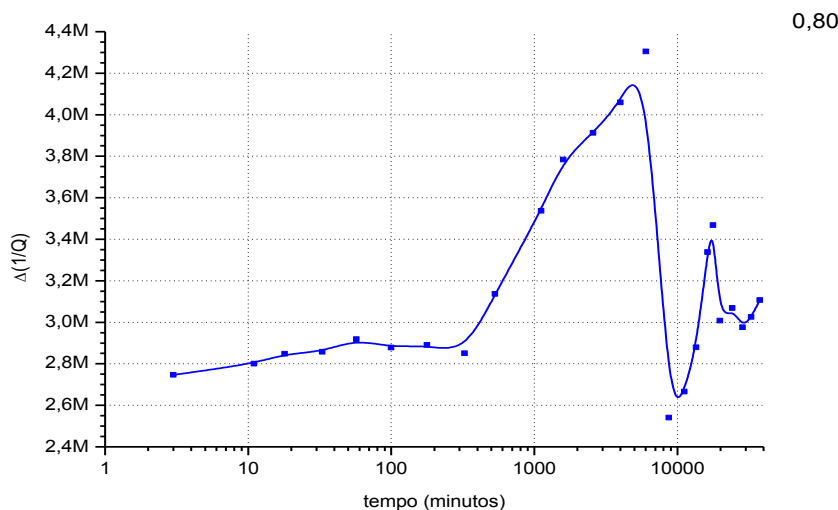


Figura 4.21 - $\Delta(1/Q)$ em função do tempo para o rácio 0,80.

4.1.4. Amostra D: Rácio de massas água por cimento de 1,00

4.1.4.1. Amplificador Lock-In

A admitância tende a ser inicialmente elevada devido ao excesso de água na amostra. Formam-se depois dois picos, o primeiro ao fim de 3 horas e o segundo ao fim de 1 dia. Depois

dá-se início à presa do cimento que perdura pelo menos até 2 semanas. De notar que estas curvas assemelham-se ao do rácio w/c de 0,80, embora exista mais água em excesso.

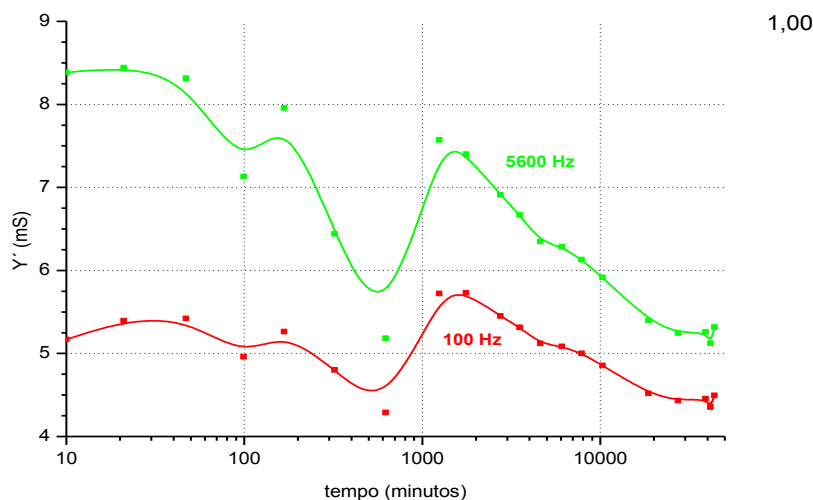


Figura 4.22 – Y' em função do tempo em várias frequências para o rácio 1,00 com Lock-In.

Inicialmente a frequência de relaxação é elevada devido ao excesso de água na amostra, decrescendo devido às reacções iniciais com libertação de água. O pico que inicialmente se observava ficou imerso entre a queda suave que durou cerca de 5 horas. Surge um pico ao fim de perto de 1500 minutos (cerca de 1 dia), dando-se início à fase de presa do cimento que perdura pelo menos até 2 semanas, a partir de onde a frequência de relaxação pouco varia.

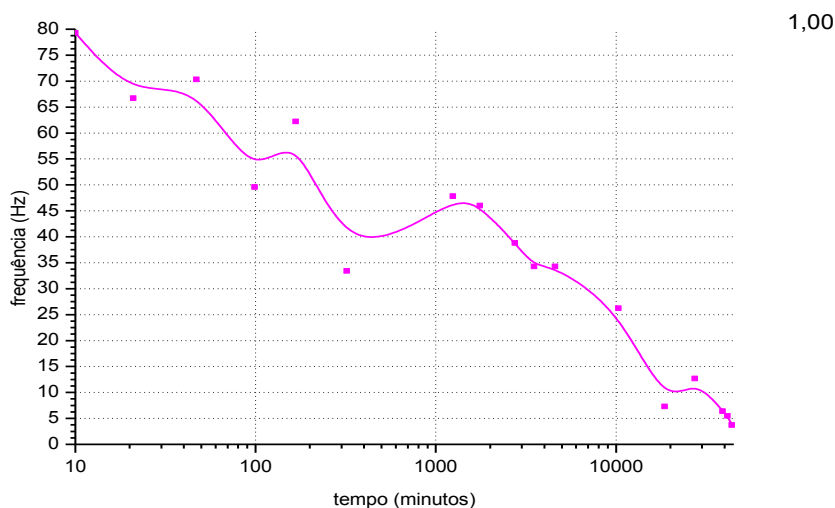


Figura 4.23 – Frequência de relaxação em função do tempo para o rácio 1,00 com Lock-In.

Para o ângulo de depressão, observa-se um decréscimo inicial seguido de um pico por volta de 5 horas devido à precipitação de iões. O ângulo de depressão volta a diminuir quando os aditivos reagem, e ao fim de 1500 minutos (cerca de 1 dia) a amostra tende a ficar homogénea por libertação de água, dando-se o início da presa. Ao fim de 25000 minutos (cerca de 2 semanas) o ângulo de depressão tende a diminuir devido ao endurecimento do cimento.

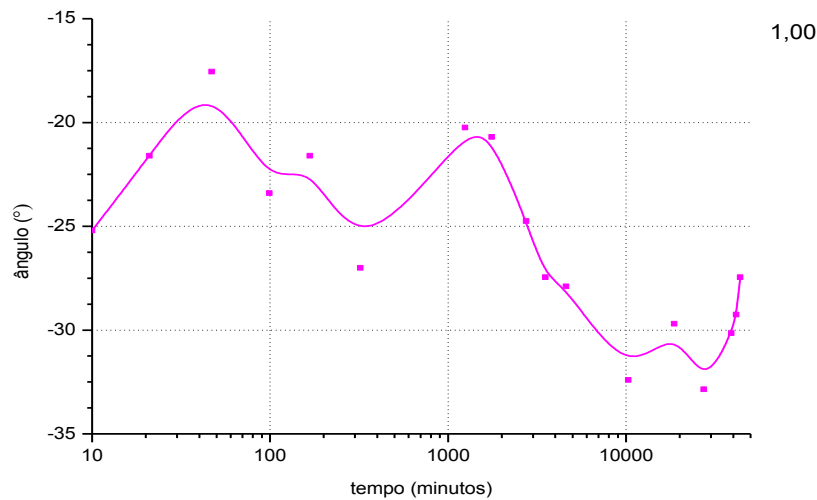


Figura 4.24 – Ângulo de depressão em função do tempo para o rácio 1,00 com Lock-In.

4.1.4.2. Medidor de impedâncias LCR

Observa-se um primeiro pico no gráfico de Y' em função do tempo de presa ao fim de cerca de 1 hora, e uma hora depois começa-se a formar outro pico até cerca de 9 horas seguindo de um decaimento abrupto. A partir de perto de 1200 minutos (20 horas) existe uma diminuição suave da condutância até perto de 10000 minutos (cerca de 7 dias) devido a perdas de água livre na amostra quando se inicia a presa do cimento.

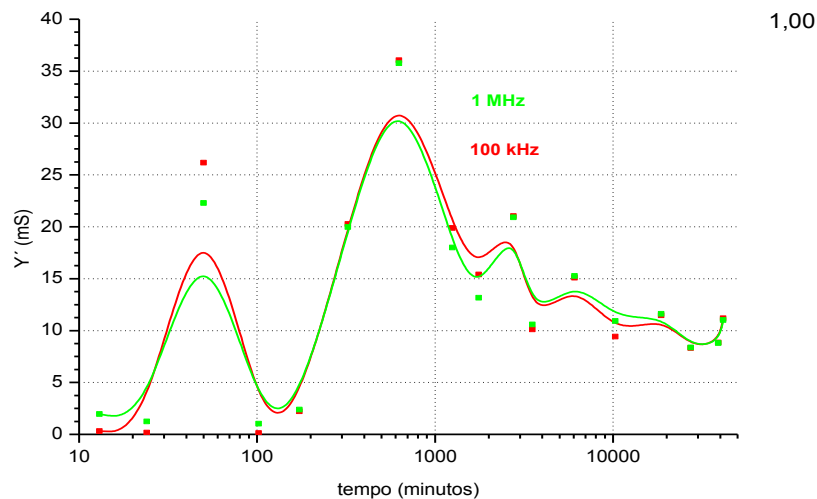


Figura 4.25 – Y' em função do tempo em várias frequências para o rácio 1,00 com LCR.

4.1.4.3. Cavidade ressonante

Para uma quantidade excessiva de água na amostra a transmissão na cavidade ressonante sofreu uma deslocação em frequência mais baixa, assim como houve pouca variação da condutividade na amostra.

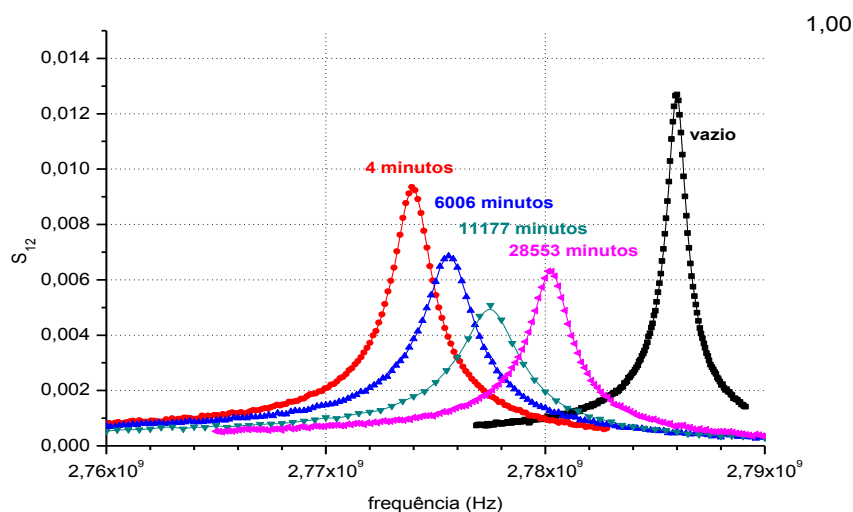


Figura 4.26 – Comparação entre cavidade vazia e com amostra ao longo do tempo para o rácio 1,00.

A figura 4.27 mostra que a constante dielétrica sofre uma variação significativa só ao fim de perto de 6000 minutos (cerca de 4 dias), sendo que ao fim de perto de 11000 minutos (cerca de 8 dias) volta a sofrer variações suaves devido à maior homogeneidade da amostra que libertou grande parte da água livre nesse período.

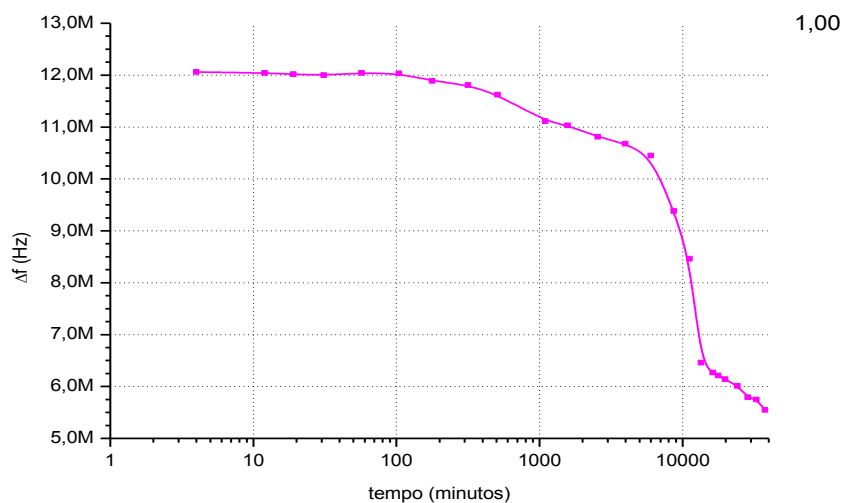


Figura 4.27 - Δf em função do tempo para o rácio 1,00.

A variação de $\Delta(1/Q)$ ao longo do tempo mostra um aumento inicial lento só ao fim de cerca de 5 horas, para formar um primeiro pico ao fim de perto de 8700 minutos (cerca de 6 dias). Segue-se uma depressão devido à perda de água livre, e um segundo pico menos acentuado a partir de perto de 28600 minutos (cerca de 19 dias) quando o cimento já estará endurecido, sofrendo pouca variação de condutividade.

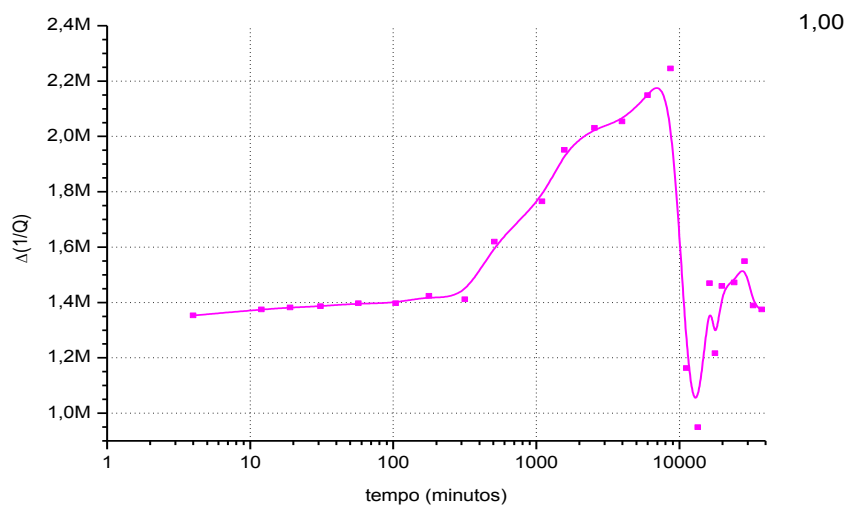


Figura 4.28 - $\Delta(1/Q)$ em função do tempo para o rácio 1,00.

4.2. Comparação entre amostras

De entre os resultados obtidos, verifica-se que os seguintes parâmetros indirectos permitem estudar a presa do cimento, relacionando-os com as propriedades de cada amostra:

- A frequência de relaxação tende a diminuir com o endurecimento da amostra, sendo superior para uma maior relação w/c . Verifica-se um retardamento da presa com o aumento da massa de água na amostra;

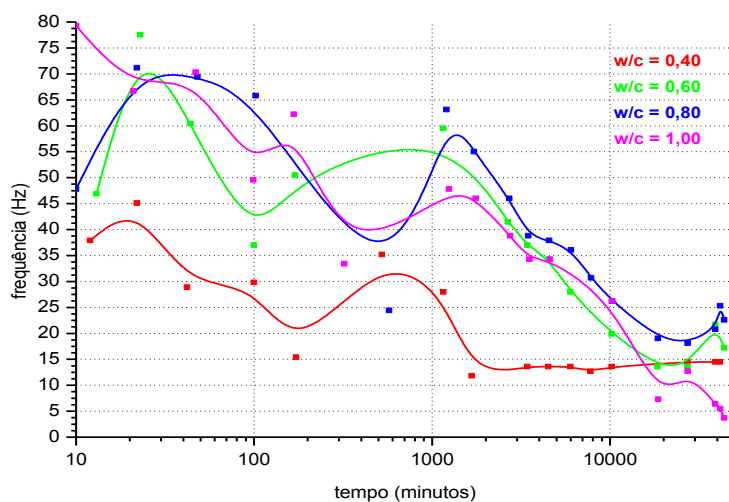


Figura 4.29 – Comparação entre frequências de relaxação para os vários rácios w/c .

- O ângulo de depressão apresenta uma variação similar entre amostras. Inicialmente há mais heterogeneidade para o rácio w/c de 0,80 porque este apresenta um maior ângulo. À medida que a água é libertada verifica-se que o ângulo de depressão tende a sofrer maiores variações caso w/c seja muito baixo ou muito elevado. No caso w/c de 0,40, porque pouca água foi utilizada na mistura deixando os poros capilares externos secos, resulta numa amostra pouco homogénea que sofreu redução de volume, enquanto no caso w/c de 1,00, a

água que ocupa os poros capilares por ser em elevada quantidade demora mais tempo a ser libertada e tenderá a deixar mais poros abertos na amostra, onde anteriormente estava alojada água livre, reduzindo a homogeneidade da amostra;

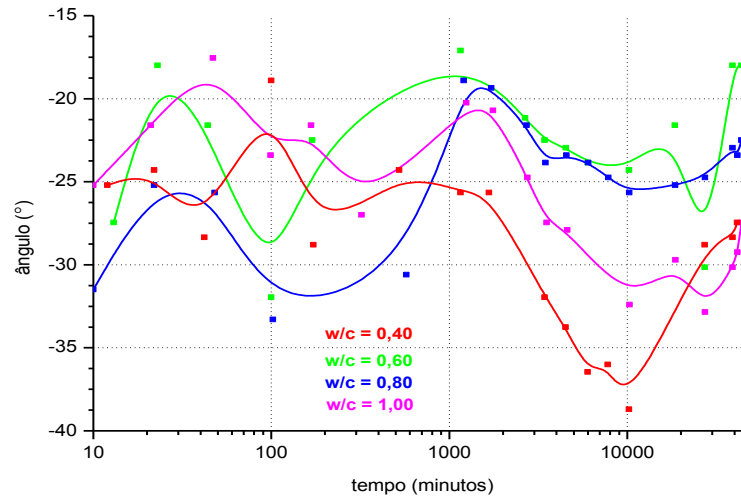


Figura 4.30 – Comparação entre ângulos de depressão para os vários rácios w/c .

- Para $\Delta(1/Q)$, existe um primeiro pico que é mais pronunciado quanto maior for a massa de água na amostra, ou seja existe uma maior variação de condutividade devido a maior água que o cimento na amostra deve libertar;

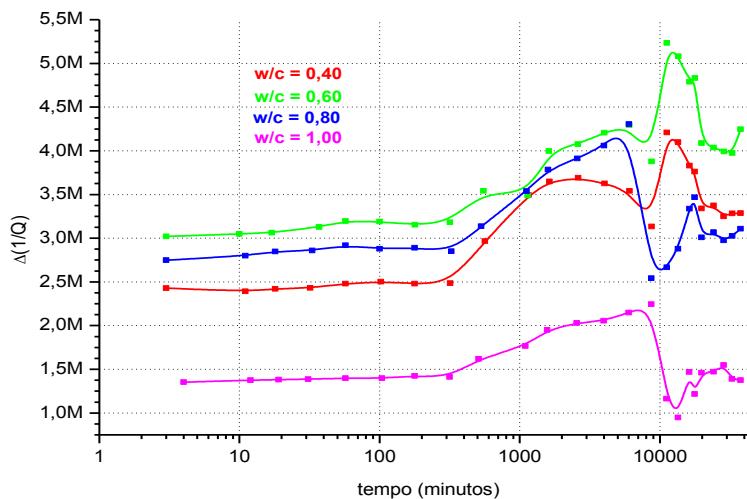


Figura 4.31 – Comparação entre $\Delta(1/Q)$ para os vários rácios w/c .

- Para Δf , verifica-se que nas amostras com uma maior quantidade de água ocorre um retardamento da presa devido à maior quantidade de água que tem de ser libertada. Dado que a constante dielétrica da água é elevada, assim que a água livre sai dos poros, dá-se uma maior variação de Δf porque a constante dielétrica da amostra varia notoriamente;

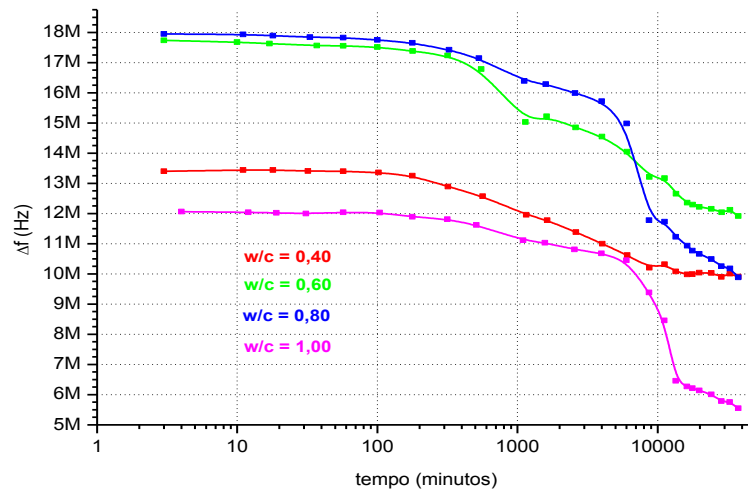


Figura 4.32 – Comparação entre Δf para os vários rácios w/c .

- Para as bandas de frequências testadas, verifica-se que a muito baixas frequências com Lock-In pode ser possível identificar uma frequência de relaxação e um ângulo de depressão, enquanto para frequências muito altas com LCR apesar de os picos de condutividade serem visíveis, porque Y' é superior para mais altas frequências, as medidas apresentaram muito ruído.

Capítulo 5: Conclusões

A aplicação da técnica de espectroscopia de impedâncias revelou-se útil para estudar materiais através da utilização de modelos simples que permitem relacionar medidas eléctricas com propriedades físicas dos materiais. A utilização de microondas permitiu também fazer medidas indirectas das propriedades dos materiais numa frequência mais elevada, complementando a espectroscopia de impedâncias. Neste trabalho foi possível acompanhar a presa do cimento por ambas as técnicas com resultados satisfatórios de acordo com o previsto e sem um esforço computacional elevado.

Para esta série de experiências foi utilizado um cimento Portland composto com uma percentagem significativa de calcário, o que torna o produto mais maleável para trabalhar, e uma percentagem baixa de aditivos como sulfatos e cloretos, com o propósito de regular a presa. Segundo informação do fabricante, a presa inicia-se só após 75 minutos de preparação [20], o que corresponde ao observado experimentalmente.

Segundo os resultados obtidos, para a utilização deste tipo de cimento, uma relação w/c muito baixa ou muito alta pode ter efeitos nefastos nas construções devido à porosidade. Enquanto uma relação w/c baixa permite criar uma pasta pouco moldável, ao longo do tempo verifica-se que possui uma maior resistência, mas a água pode ser insuficiente levando a uma redução do volume da mistura. Uma relação w/c alta permite que haja água em excesso na mistura para além da necessária durante a hidratação tornando a pasta de cimento muito fluida, ficando a água em excesso retida nos poros da microestrutura do cimento o que a torna menos resistente devido a serem formadas menos ligações entre os hidratos C-S-H. Mesmo compactando a pasta de cimento existirão sempre alguns poros [41]. Os resultados obtidos sugerem que entre as amostras testadas, a que tem o rácio w/c de 0,60 parece ser a mais equilibrada. Tem um nível de endurecimento, visto pela frequência de relaxação, ao nível dos rácios mais altos, que se vai aproximando do rácio mais baixo ao fim de um mês, e um nível de homogeneidade mais elevado segundo o ângulo de depressão. Devido a haver pouca água para ser libertada dos poros ainda permite obter uma elevada condutividade, vista pela variação de $\Delta(1/Q)$, sofrendo uma menor variação na constante dieléctrica, visto pela variação de Δf . No total, um retardamento do início da presa da ordem de 1 dia foi observado entre os rácios mais baixos e os rácios mais altos, devido quer à maior quantidade de água para ser libertada, quer à reacção com os aditivos.

Outro aspecto observado foi que o tempo após preparação da mistura determina a resistência do cimento de modo gradualmente mais lento. Isto deve-se às reacções de hidratação que envolvem o C_3S serem cada vez mais lentas, podendo levar anos para que todas as ligações químicas estejam formadas [41]. Para os propósitos deste trabalho a observação ao fim de perto de um mês foi suficiente para detectar variações significativas após o início da presa do cimento.

Factores que podem ter influenciado as experiências foram:

- Variações na temperatura, dado que as medições foram efectuadas à temperatura ambiente sem nenhum controlo específico;
- Processo de mistura, que não seguiu uma norma específica;
- Homogeneidade do cimento anidro, pois existe falta de homogeneidade entre sacos de cimento e, apesar de ter sido utilizado cimento proveniente de apenas um, para o mesmo saco podem existir pequenas diferenças de homogeneidade.

Sendo o cimento um material cujas propriedades podem ser alteradas, como trabalho futuro sugere-se a utilização de polímeros [7, 42] para testar as alterações possíveis ao nível de homogeneidade e resistência à compressão do cimento, assim como efectuar medidas complementares mais específicas referidas a essas grandezas que possam ser relacionadas com as medidas eléctricas. A utilização de sensores de fibra óptica como modo de monitorização de amostras pode permitir detectar variações detalhadas na pasta de cimento durante o período de endurecimento [43], enquanto outras técnicas de microscopia óptica [44] ou electrónica [7] podem mostrar detalhes nanométricos da microestrutura do cimento. Também se sugere a utilização de modos de preparação e teste similares a normas que se aplicam em meios industriais [4]. Outras experiências sugerem entrar em consideração com variações de temperatura, utilizar uma

frequência ou gama de frequências apropriada, e correlações entre o processo de hidratação com medidas de condutividade [45].

Referências

- [1] H. Lam; “*Effects of Internal Curing Methods On Restrained Shrinkage and Permeability*”; PhD Thesis, University of Toronto, PCA R&D Serial No. 2620, 2005.
- [2] T. C. Powers, *Proc. High. Res. Board* 27 (1947).
- [3] T. C. Powers, *ASTM Bull.* 158 (1949) 68-76.
- [4] R. Dupain, R. Lanchon, J.-C. Saint-Arroman; “*Granulats, Sols, Ciments et Bétons*”; Casteilla, 3ª edição, 2004.
- [5] J. S. Dolado, M. Griebel, J. Hamaekers; “*A Molecular Dynamics Study of Cementitious Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Gels*”; INS Preprint No 0701, 2007.
- [6] F. Louvet; “*Cours de Liants Minéraux, Hydratation du Ciment Portland à Température Ordinaire*”; Université D’ Orleans, 1995.
- [7] M. Reis; “*Estudo da presa do cimento por medidas eléctricas*”; Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2007.
- [8] M. Y. Teruya; “*Espectroscopia de Impedância em Soluções Iônicas e Mistura de Etanol/Água*”; Tese de Doutorado, UNESP, 2008.
- [9] X. R. Nóvoa, *Bulg. Chem. Comm.* 36 (1) (2004) 13-19.
- [10] A. Del Grosso, K. Bergmeister, D. Inaudi, U. Santa, “*Monitoring of bridges and concrete structures with fiber optic sensors in Europe*”; IABSE Conference on Cable-Supported Bridges, 2001.
- [11] G. Bonani, H. Haas, Z. Hawass, M. Lehner, S. Nakhla, J. Nolan, R. Wenke, W. Wolfli, *Arch.* 52 (5) (1999).
- [12] N. Moreira, J. P. Couto, A. M. Couto; “*A Reabilitação de Estruturas de Betão com Argamassas de Retracção Controlada*”; Congresso Construção 2007.
- [13] Corrosion Protection Association; “*Reinforced Concrete: History, Properties and Durability*”; Technical Note 1, 2005.
- [14] Portland Cement Association, “*How Portland Cement is Made*”
<http://www.cement.org/basics/howmade.asp>, activo em 17 de Maio de 2011.
- [15] S. P. Ghosh; “*Raw Materials – Geological Characteristics Advances in Cement Technology*”; Cement Research Institute of India, 1983.
- [16] H. Le Chatelier, *Acad. Sci. Paris* 94 (1882) 867-869.
- [17] A. S. Coutinho; “*Fabrico e Propriedades do Betão*”; Vol. I, Lisboa, LNEC, 1997.
- [18] R. F. Feldman, P. J. Sereda, *Eng. J.* 53 (1970) 53-57.
- [19] H. F. W. Taylor; “*Cement Chemistry*”; Academic Press, San Diego, 1997.
- [20] Secil; “*Ficha Técnica do Cimento Portland do tipo CEM II/B-L 32,5 N*”
<http://www.secil.pt/pdf/CEMIIBL325N.pdf>, activo em 11 de Maio de 2011.

- [21] D. A. Abrams; *“Design of Concrete Mixtures”*; Bulletin 1, Structural Materials Research Laboratory, Lewis Institute, 1918.
- [22] Concrete Network; *“Water to Cement Ratio: The #1 Issue Affecting Concrete Quality”*
<http://www.concretenetwork.com/cement.html>, activo em 24 de Maio de 2011.
- [23] Agilent Technologies; *“Agilent Basics of Measuring the Dielectric Properties of Materials”*; 2006.
- [24] P. Debye, *Deut. Phys. Ges. Verh.* 15 (1913) 777-793.
- [25] K. W. Wagner, *Ann. Phys.* 40 (4) (1913) 817-855.
- [26] K. S. Cole, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* 9 (4) (1941) 341-352.
- [27] K. S. Cole, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* 10 (2) (1942) 98-105.
- [28] D. W. Davidson, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* 19 (1951) 1484-1490.
- [29] S. Havriliak, S. Negami, *Poly.* 8 (1967) 161-210.
- [30] A. G. Al Lafi; *“Cross Linked Sulphonated Poly(ether ether ketone) for the Development of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell”*; PhD Thesis, Birmingham University, 2009.
- [31] S. M. Devesa; *“Propriedades eléctricas de polímeros para aplicações industriais na banda das microondas”*; Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2004.
- [32] F. Henry; *“Développement de la métrologie hyperfréquences et application a l’étude de l’hydratation et la diffusion de l’eau dans les matériaux macromoléculaires”*; PhD Thesis, 1982.
- [33] Stanford Research Systems; *“Model SR850 DSP Lock-In Amplifier”*; Rev. 1.3 (6/92), 1992.
- [34] L. C. Costa; *“Propriedades Eléctricas de Vidros com alguns lões de Terras Raras”*; Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro, 1995.
- [35] M. P. F. Graça, M. A. Valente, M. G. Ferreira da Silva, *J. Matter Sci.* 41 (2006) 1137-1144.
- [36] Hewlett Packard; *“HP 4285A Precision LCR Meter 75 kHz - 30 MHz”*; 1992.
- [37] Microwaves 101 Encyclopedia; *“S-parameters”*; 2009
<http://www.microwaves101.com/encyclopedia/sparameters.cfm>, activo em 25 de Maio de 2011.
- [38] Hewlett Packard; *“User’s Guide HP 8753D Network Analyzer”*; 1997.
- [39] F. Henry, C. Pichot, A. Kamel, M. S. El Aasser, *Coll. Poly. Sci.* 267 (1989) 48-58.
- [40] A&D Company Limited; *“GR Series Instruction Manual”*; 1992.
- [41] Materials Science and Technology Teacher’s Workshop; *“Scientific Principles”*; Department of Materials Science and Engineering, University of Illinois Urbana-Champaign
<http://matse1.matse.illinois.edu/concrete/prin.html>, activo em 29 de Maio de 2011.
- [42] M. I. Garcia, M. B. Cecato, V. M. Schmidt, K. F. Portella, H. M. Wilhelm, C. Ribeiro, M. R. Sierakowski; *“Adição de Biopolímeros ao Cimento Portland para obtenção de pastas flexíveis”*; 17º CBECIMat, 2006.

- [43] W. Lienhart, F. K. Brunner; “*Monitoring of Bridge Deformation using embedded Fiber Optical Sensors*”; Proc. 11th FIG Symposium on Deformation Measurements, 2003.
- [44] V. Souza, C. Sampaio, L. Tavares, *Rev. Esc. Minas* 55 (2) (2002).
- [45] W. Brameshuber, T. Brockmann, *Proc. NDT-CE* (2003) 16-19.